



# Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque

Laurent Bergerot

## ► To cite this version:

Laurent Bergerot. Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI003 . tel-01168478

**HAL Id: tel-01168478**

**<https://theses.hal.science/tel-01168478>**

Submitted on 25 Jun 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (2MGE)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Laurent BERGEROT**

Thèse dirigée par **Jean-Luc DESCHANVRES** et  
co-encadrée par **Maria del Carmen JIMENEZ AREVALO**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP)**  
dans le cadre de l'école doctorale : **Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Energétique, Environnement, Procédés, Production (I-MEP2)**

**« Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque. »**

Thèse soutenue publiquement le « **28/01/2015** »,  
devant le jury composé de :

**M. Daniel BELLET**

Professeur des Universités à Grenoble-INP, (Président)

**M. Jean-François PIERSON**

Professeur à l'Institut Jean Lamour à Nancy, (Rapporteur)

**M. Constantin VAHLAS**

Directeur de Recherche à l'Institut Carnot-CIRIMAT à Toulouse, (Rapporteur)

**M. Jean-Luc DESCHANVRES**

Chargé de recherche au laboratoire LMGP à Grenoble, (Membre)

**Mme. Maria del Carmen JIMENEZ AREVALO**

Ingénieure de recherche au laboratoire LMGP à Grenoble, (Membre)

**M. Jean-Manuel DECAMS**

Directeur R&D chez AnnealSys à Montpellier, (Membre)





## Remerciements

Cela fait maintenant 3 ans et demi que je suis au LMGP, d'abord en tant que stagiaire, puis en tant que thésard. Au cours de cette période, j'ai beaucoup appris, que ce soit dans le domaine lié à mon sujet de thèse ou dans des domaines généraux. Je ne peux évidemment pas partir sans avoir remercié celles et ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé dans mes travaux de thèse et sans qui ceux-ci n'auraient pas la même profondeur.

- Tout d'abord, merci à mon directeur de thèse, Jean-Luc Deschanvres, pour m'avoir encadré pendant ces trois années, pour son sens de la pédagogie qui m'a éclairé à de nombreuses reprises et pour avoir corrigé mon manuscrit.
- Merci également à ma co-encadrante, Carmen Jiménez, pour m'avoir également encadré, pour m'avoir expliqué comment fonctionnaient une bonne partie des manips que j'utilisais (dont la MOCVD), pour avoir su mettre les points sur les i quand il le fallait, pour sa rigueur scientifique qui m'a parfois fait défaut et pour avoir également corrigé mon manuscrit.
- Je remercie également l'école doctorale I-MEP 2 ainsi que Grenoble-INP pour mon financement.
- Je tiens à remercier tout le personnel du LMGP impliqué dans mes travaux de thèse, je pense notamment à :
  - Odette Chaix pour m'avoir montré comment fonctionnait la spectroscopie Raman, et aidé à interpréter les résultats.
  - Laetitia Rapenne pour avoir observé mes échantillons au MET.
  - Béatrice Doisneau pour m'avoir montré comment fonctionnait le MEB-FEG, et pour avoir passé certains de mes échantillons en EBSD. Une pensée pour Patrick Chaudouët qui a aussi été impliqué pendant mon stage et au début de ma thèse avant de partir en retraite.
  - Mikhail Anikin alias "Micha", pour avoir monté la manip de recuits in situ et programmé les logiciels permettant de la contrôler.
  - Hervé Roussel pour avoir fait passer mes échantillons en DRX.
  - Laurent Terrier pour m'avoir formé à l'utilisation du spectromètre UV-Vis-NIR.
  - Matthieu Jouvert pour avoir observé mes échantillons en AFM.
  - Angélique Bionaz, puis Aude Sini et à présent Serge Quessada, les techniciens chimistes successifs, pour garder en permanence la salle de chimie en bon état, assurer l'approvisionnement en produits chimiques, et nettoyer les blouses. Plus particulièrement, merci à Aude pour les courbes ATG.
- Sans oublier le personnel externe au LMGP :
  - Merci à Rachel Martins, CMTC, pour les analyses microsondes. Sans ces analyses ma thèse s'arrêterait au chapitre III.
  - Merci à Xavier Mescot, IMEP, pour m'avoir formé à l'utilisation du banc de mesure d'effet Hall.
  - Merci à Pierre-David Skutznik et Bernard Pellissier, LTM pour les spectres XPS.
  - Merci à Stéphane Brochen pour les mesures d'effet Hall en température effectuées à l'INES.
  - Merci à Mircea Modreanu de l'Institut Tyndall pour ses connaissances en propriétés optiques.
- En dehors des manips, je tiens à remercier également :
  - Franz Bruckert, directeur du LMGP, et avant lui son prédécesseur Bernard Chenevier, pour leurs efforts visant à améliorer le fonctionnement du LMGP.
  - Nicole Douard et Michèle San Martin, pour la gestion des tâches administratives.



- Josiane Viboud, pour la gestion des commandes et des colis.
  - Virginie Charrière, également pour la gestion des commandes et pour la gestion des déplacements.
  - Colette Lartigue, pour tout son travail lié à la communication.
- Merci à Daniel Bellet qui m'a initialement recruté pour le stage et m'a donc permis d'entrer au LMGP, a gardé un œil sur mon avancement et a accepté d'être examinateur à ma soutenance. Merci à Vincent Consonni, mon ancien maître de stage. Merci à David Muñoz-Rojas pour ses connaissances sur le Cu<sub>2</sub>O. Merci à Cyril Millon pour les conversations qu'on a eues.
  - Merci à Jean-François Pierson et Constantin Vahlas d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit.
  - Merci à Jean-Manuel Decams d'avoir également accepté d'être membre du jury.
  - Merci aux autres thésards (anciens et actuels) et post-doc. Germain, Sébastien, Claire (les deux), Laure, Sophie, Pauline, Dan, Louis, Marie, Lijie, Flora, Ionela, Nikos, Mélanie, Anne, Renaud, Romain, Shanting et Sven.
  - Merci à mes amis en dehors du labo, mais ne je donnerai pas les noms car c'est privé. Ou alors seulement les initiales, je pense notamment à : F, G, M-L, E, E, D, F...
  - Merci à ma famille et plus particulièrement mes parents pour m'avoir permis d'en arriver là.
  - Merci également à tous ceux que j'aurais oubliés. Mais j'espère que cette ligne est inutile.
  - Koyaanisqatsi. Comprenne qui pourra.

Généralement, il n'est pas dans mes habitudes de faire de longs discours, je ne m'étalerai donc plus longtemps. Encore une fois, **merci à tous**.

# Table des matières

<b>Remerciements.....</b>	<b>3</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>5</b>
<b>Glossaire.....</b>	<b>8</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre I : Oxydes transparents conducteurs de type p : intérêt des oxydes de cuivre .....</b>	<b>14</b>
<b>I.1) Oxydes transparents conducteurs .....</b>	<b>15</b>
I.1.a) Introduction .....	15
I.1.b) Intérêt et choix des TCO .....	19
I.1.c) Propriétés des oxydes transparents conducteurs .....	20
I.1.d) Oxydes transparents conducteurs de type p : un problème de mobilité .....	32
<b>I.2) L'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O .....</b>	<b>34</b>
I.2.a) Présentation générale .....	34
I.2.b) Techniques d'élaboration.....	36
I.2.c) Propriétés électriques et optiques des couches minces de Cu <sub>2</sub> O .....	36
I.2.d) Dopage des couches de Cu <sub>2</sub> O .....	42
<b>Chapitre II : Méthodes expérimentales.....</b>	<b>48</b>
<b>II.1) Dépôt chimique en phase vapeur avec assistance UV.....</b>	<b>49</b>
II.1.a) Introduction .....	49
II.1.b) Généralités sur l'équipement MOCVD utilisé. ....	54
II.1.c) La ligne liquide.....	55
II.1.d) L'évaporateur .....	56
II.1.e) Le réacteur.....	57
II.1.f) Paramètres de dépôt .....	58
<b>II.2) Recuits thermiques .....</b>	<b>65</b>
II.2.a) Recuits thermiques dans des fours classiques .....	65
II.2.b) Recuits thermiques avec mesures de résistance in situ .....	66
<b>II.3) Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>67</b>
II.3.a) Microscopie électronique à balayage .....	67
II.3.b) Microscopie électronique à transmission .....	69
II.3.c) Microscopie à force atomique .....	70
II.3.d) Diffraction des rayons X .....	71
II.3.e) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	72

II.3.f)	Spectroscopie Raman.....	73
II.3.g)	Spectrométrie photoélectronique X .....	74
II.3.h)	Spectroscopie UV-visible-NIR.....	75
II.3.i)	Mesures de résistivité 4 points.....	76
II.3.j)	Mesures d'effet Hall .....	76
<b>Chapitre III : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O non dopé obtenues par MOCVD .....</b>		<b>80</b>
<b>III.1) Précurseurs utilisés.....</b>		<b>81</b>
<b>III.2) Série n°1 : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O déposées sur silicium (100).....</b>		<b>85</b>
III.2.a)	Influence de la fréquence d'injection.....	89
III.2.b)	Influence de la température .....	90
III.2.c)	Influence de la pression partielle d'oxygène .....	96
III.2.d)	Influence de la concentration de précurseur .....	101
III.2.e)	Influence de la pression totale .....	104
III.2.f)	Influence du précurseur de cuivre.....	107
III.2.g)	Influence de l'assistance UV.....	109
III.2.h)	Conclusion de la série 1 : Dépôts sur silicium.....	111
<b>III.3) Série n°2 : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si-SiO<sub>2</sub>.....</b>		<b>112</b>
III.3.a)	Comparaison des deux substrats .....	112
III.3.b)	Influence de la température .....	114
III.3.c)	Influence de la concentration de précurseur et de la pression partielle d'oxygène.....	117
III.3.d)	Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène .....	127
III.3.e)	Dépôts avec le Cu(TMHD) <sub>2</sub> .....	139
Conclusion de la série 2 : Couches minces de Cu <sub>2</sub> O déposées sur Si-SiO <sub>2</sub> .....		143
<b>Couches minces de Cu<sub>2</sub>O non dopées : Conclusion.....</b>		<b>144</b>
<b>Chapitre IV : Oxyde cuivreux dopé au strontium .....</b>		<b>148</b>
<b>IV.1) Série n°3 : Influence de la température du porte-substrat et de la nature du précurseur de cuivre sur le contenu de strontium dans les couches de Cu<sub>2</sub>O. ....</b>		<b>149</b>
<b>IV.2) Série n°4 : Influence du taux de dopage en strontium sur les propriétés fonctionnelles des couches de Cu<sub>2</sub>O. ....</b>		<b>154</b>
IV.2.a)	Concentration de strontium : Comparaison entre les teneurs dans le film et dans la solution précurseur. ....	155
IV.2.b)	Influence de la concentration de strontium sur la morphologie.....	157
IV.2.c)	Influence de la concentration de strontium sur les phases en présence.....	161
IV.2.d)	Influence de contenu en strontium sur les propriétés électriques et optiques.....	163
IV.2.e)	Relation entre dopage, morphologie et résistivité.....	170

Influence du taux de dopage sur les propriétés de la couche : conclusion .....	181
<b>Conclusion : Oxyde cuivreux dopé au strontium .....</b>	<b>182</b>
 <b>Chapitre V : Oxyde cuivreux dopé au calcium .....</b>	<b>186</b>
V.1) Teneur en calcium : Comparaison entre les teneurs dans le film et dans la solution précurseur. ....	188
V.2) Evolution de la morphologie en fonction du taux de calcium.....	188
V.3) Composition des couches .....	192
V.4) Propriétés électriques et optiques .....	194
<b>Conclusion.....</b>	<b>195</b>
 <b>Chapitre VI : Recuits thermiques des couches de Cu<sub>2</sub>O.....</b>	<b>198</b>
VI.1) Recuits dans des fours classiques. ....	199
VI.2) Recuits thermiques avec mesures de résistance in situ.....	201
VI.1.a) Ajustement des conditions de recuit .....	201
VI.1.b) Recuits des couches dopées au strontium.....	203
<b>Conclusion.....</b>	<b>205</b>
 <b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>208</b>
<b>Annexe A : Protocole expérimental.....</b>	<b>212</b>
<b>Annexe B : Fiches JCPDS utilisées pour l'interprétation des diagrammes de DRX .....</b>	<b>215</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>220</b>

# Glossaire

## Abréviations

**AFM** (atomic force microscopy) : Microscopie à force atomique

**Al(acac)<sub>3</sub>** : Acétylacétonate d'aluminium

**Cu(acac)<sub>2</sub>** : Bis-acétylacétonate de cuivre (II)

**Cu(TF<sub>3</sub>acac)<sub>2</sub>** : Bis(1,1,1-trifluoroacétylacétonate) de cuivre (II)

**Cu(TMHD)<sub>2</sub>** : Bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate) de cuivre (II)

**CVD** (chemical vapor deposition) : Dépôt chimique en phase vapeur

**DRX** ou **XRD** (X-ray diffraction) : Diffraction des rayons X. Peut désigner la technique ou bien les diagrammes obtenus à l'aide de celle-ci.

**EDS** ou **EDX** (energy dispersive X-ray spectrometry) : Analyse dispersive en énergie

**FTIR** (Fourier transform infrared spectroscopy) : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**MEB** ou **SEM** (scanning electron microscopy) : Microscopie électronique à balayage

**MET** ou **TEM** (transmission electron microscopy) : Microscopie électronique à transmission

**MOCVD** (metalorganic chemical vapor deposition) : Dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur métal-organique

**TCO** (transparent conducting oxide) : Oxyde transparent conducteur

**UV-vis-NIR** (ultraviolet – visible – near infrared) : Spectroscopie ultraviolet-visible-proche infrarouge

**WDS** (wavelength dispersive X-ray spectrometry) : Analyse dispersive en longueur d'onde

**XPS** (X-ray photoelectron spectrometry) : Spectrométrie photoélectronique X

## Constantes

**h** : Constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s ou  $4,136 \cdot 10^{-15}$  eV.s)

**k<sub>B</sub>** : Constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> ou  $8,621 \cdot 10^{-5}$  eV.K<sup>-1</sup>)

**m<sub>0</sub>** : Masse de l'électron ( $9,110 \cdot 10^{-31}$  kg)

**N** : Nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

**q** : Charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C)

## Symboles

- C : Concentration de précurseur ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
- E : Energie (eV)
- E<sub>g</sub> : Gap optique (eV)
- E<sub>C</sub> : Energie du bas de la bande de conduction (eV)
- E<sub>V</sub> : Energie du sommet de la bande de valence (eV)
- E<sub>F</sub> : Energie du niveau de Fermi (eV)
- M : Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
- $m^*$  : Masse effective des porteurs de charge ( $m_0$ )
- $m_e^*$  : Masse effective des électrons ( $m_0$ )
- $m_h^*$  : Masse effective des trous ( $m_0$ )
- N<sub>A</sub> : Nombre d'accepteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )
- N<sub>A</sub><sup>+</sup> : Nombre d'accepteurs ionisés ( $\text{cm}^{-3}$ )
- N<sub>D</sub> : Nombre de donneurs ( $\text{cm}^{-3}$ )
- N<sub>D</sub><sup>-</sup> : Nombre de donneurs ionisés ( $\text{cm}^{-3}$ )
- N<sub>C</sub> : Densité effective d'états dans la bande de conduction ( $\text{cm}^{-3}$ )
- N<sub>V</sub> : Densité effective d'états dans la bande de valence ( $\text{cm}^{-3}$ )
- n** : Densité volumique d'électrons ( $\text{cm}^{-3}$ )
- p** : Densité volumique de trous ( $\text{cm}^{-3}$ )
- P : Pression totale (Torr)
- P(O<sub>2</sub>) ou PO<sub>2</sub> : Pression partielle d'oxygène (Torr)
- R : Résistance électrique ( $\Omega$ )
- R<sub>□</sub> ou R<sub>s</sub> : Résistance carrée ( $\Omega/\square$ )
- T : Température (K ou °C)
- λ : Longueur d'onde d'un rayonnement électromagnétique (nm ou Å)
- μ : Mobilité des porteurs de charge ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
- μ<sub>n</sub> : Mobilité des électrons ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
- μ<sub>p</sub> : Mobilité des trous ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
- ν : Fréquence d'un rayonnement électromagnétique ( $\text{s}^{-1}$  ou Hz)
- ρ : Résistivité ( $\Omega.\text{cm}$ )
- σ : Conductivité, inverse de la résistivité ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
- τ : Durée moyenne entre les collisions de charge (s)



# Introduction



## Introduction

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux combinant la conductivité électrique (il s'agit de semi-conducteurs) et la transmittance dans le domaine visible. Ils sont utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans des dispositifs tels que les cellules solaires, les écrans plats ou écrans tactiles. Actuellement, les meilleurs TCO sont tous de type **n** alors que les TCO de type **p** affichent des propriétés électriques et optiques moindres. Cela rend difficile la fabrication de jonctions **p-n** transparentes, qui pourraient ouvrir la voie à l'électronique transparente. En effet, afin d'obtenir une telle jonction, il est nécessaire de disposer d'un matériau de type **n** et d'un matériau de type **p** ayant des performances similaires. La limite se situe au niveau des TCO de type **p** car même les plus performants d'entre eux présentent des résistivités trop élevées et/ou des transmittances dans le visible trop faibles pour pouvoir être utilisés.

En cela réside l'intérêt de la recherche sur les TCO de type **p**. À ce titre, le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique possède depuis plusieurs années une activité liée aux oxydes transparents conducteurs de type **p**. Cela a commencé en 2005 dans le cadre du projet NATCO (Novel Advanced Transparent Conducting Oxides), puis dans le cadre de la thèse d'Afzal KHAN entre 2008 et 2011, et enfin dans le cadre de la présente thèse de 2011 à 2014. Actuellement, cette activité va se poursuivre dans le cadre de la thèse de Joao RESENDE.

Les travaux de thèse d'Afzal KHAN se concentraient sur la phase  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ , un oxyde transparent conducteur de type **p** présentant un gap direct de 3,3 eV[1]. Au cours de cette thèse, il a été possible d'obtenir des couches de  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  par MOCVD, présentant une résistivité de 23  $\Omega\cdot\text{cm}$  et une transmittance à 550 nm de 75% pour une épaisseur d'environ 100 nm. Le gap optique était estimé à 3,26 eV d'après les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible-NIR. Toutefois, de telles couches n'ont pu être obtenues qu'après des recuits thermiques à plus de 600°C. Sans ces recuits, les couches étaient constituées d'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  et de carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$ .

La présente thèse utilise ces résultats comme point de départ. Celle-ci s'est déroulée au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique à Grenoble, sous la direction de Jean-Luc DESCHANVRES et co-encadrée par Carmen JIMENEZ. Elle a été financée par une bourse ministérielle dans le cadre d'un contrat doctoral.

L'enjeu principal de la thèse est d'obtenir un oxyde transparent conducteur de type **p** par MOCVD sans avoir recours à des recuits haute température, et plus particulièrement éviter la formation de la phase carbonate de strontium. Pour cela, nous nous concentrons sur une phase moins riche en strontium pour minimiser le risque d'obtenir cette phase : à la place d'une phase d'oxyde mixte de cuivre et de strontium, nous nous intéressons à la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopée au strontium ou au calcium. Par ailleurs, pour chercher à éliminer la phase carbonate, nous avons étudié l'influence de l'assistance UV pendant les dépôts.

Le second enjeu est la vérification expérimentale de calculs *ab initio* effectués par M. Nolan de l'Institut Tyndall, à Cork[2]. Ces calculs prédisent un élargissement de la bande interdite de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par dopage avec différents éléments, notamment le strontium ou le calcium. Les travaux de cette thèse ont donc pour but de vérifier expérimentalement ces résultats.

Dans le premier chapitre, nous présentons le contexte de la thèse. Nous expliquons l'intérêt du  $\text{Cu}_2\text{O}$  et faisons un état de l'art à son sujet. Dans le second chapitre, nous présentons les diverses techniques utilisées. Dans le troisième chapitre, nous cherchons les conditions optimales d'obtention de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  non dopées, afin de disposer d'un point de départ pour le dopage, abordé dans les quatrième (dopage au strontium) et cinquième (dopage au calcium) chapitres. Dans le sixième et dernier chapitre, nous abordons les recuits thermiques à basse température (300°C) permettant d'optimiser les propriétés des couches.

Chapitre I : Oxydes transparents  
conducteurs de type p : intérêt  
des oxydes de cuivre

## Chapitre I : Oxydes transparents conducteurs de type p : intérêt des oxydes de cuivre

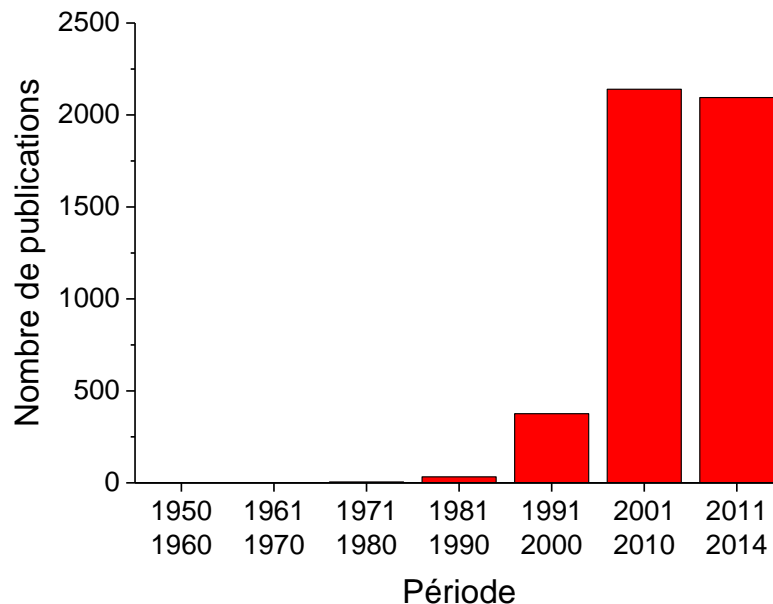
<b>I.1)</b>	<b>Oxydes transparents conducteurs .....</b>	<b>15</b>
I.1.a)	Introduction .....	15
I.1.b)	Intérêt et choix des TCO .....	19
I.1.c)	Propriétés des oxydes transparents conducteurs .....	20
	Conduction dans un semi-conducteur : conductivité intrinsèque.....	21
	Répartition des charges dans les bandes de valence et de conduction.....	23
	Semi-conducteur extrinsèque : dopage.....	25
	Conditions nécessaires pour qu'un matériau soit transparent.....	29
	Résumé : obtention d'un oxyde transparent conducteur .....	31
I.1.d)	Oxydes transparents conducteurs de type p : un problème de mobilité .....	32
	Méthode de modulation chimique de la bande de valence. ....	32
<b>I.2)</b>	<b>L'oxyde cuivreux <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> .....</b>	<b>34</b>
I.2.a)	Présentation générale .....	34
I.2.b)	Techniques d'élaboration.....	36
I.2.c)	Propriétés électriques et optiques des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	36
	Couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}$ obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	37
	Electrodéposition.....	38
	Bain chimique .....	39
	Oxydation du cuivre métallique .....	39
	Pulvérisation cathodique.....	40
I.2.d)	Dopage des couches de $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	42

Ce premier chapitre a pour but de présenter le sujet de thèse ainsi que son contexte. Il s'agit d'expliciter l'intérêt des oxydes transparents conducteurs de type **p**, l'état actuel des connaissances à ce sujet, et de situer les travaux de cette thèse par rapport à ce contexte. Pour cela, nous aborderons tout d'abord les oxydes transparents conducteurs d'un point de vue général, avant de s'intéresser au cas des oxydes transparents conducteurs de type **p**. Nous verrons en quoi le  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou oxyde cuivreux est intéressant dans ce domaine et donc, en dernier lieu, nous parlerons de l'avancement de la recherche sur le  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## I.1) Oxydes transparents conducteurs

### I.1.a) Introduction

Les oxydes transparents conducteurs (TCO pour Transparent Conducting Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : la conduction électrique et la transmittance dans le domaine visible de la lumière. Historiquement[3], les premières mentions de matériau à la fois transparent et conducteur datent de 1907 avec les travaux de K. Bädeker[4]. Il s'est notamment intéressé à l'oxyde de plomb  $\text{PbO}$ , l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'oxyde de cadmium  $\text{CdO}$ . L'oxyde de cadmium avait les meilleures propriétés avec des résistivités descendant jusqu'à  $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Si quelques sources éparses mentionnent de tels matériaux depuis lors, il a fallu attendre les années 90 pour que véritablement, un essor soit constaté, ainsi que le montre la *Figure I.1*. La quantité de publication croît exponentiellement depuis les années 80. Entre 2011 et 2014, le nombre de publications est presque égal au nombre de publications entre 2001 et 2010, et au rythme actuel, nous pouvons extrapoler que leur nombre sera environ le double pour la décennie 2011-2020 par rapport à la décennie 2001-2010, montrant l'intérêt grandissant de ce type de matériaux.



*Figure I.1 : Nombre de publications trouvées en recherchant "Transparent Conducting Oxide" sur le site Web of Science, en fonction de la période.*

Historiquement, il existait deux principaux matériaux de ce type : les oxydes d'étain aux dopages divers, ou bien l'oxyde d'indium dopé à l'étain ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  ou ITO).

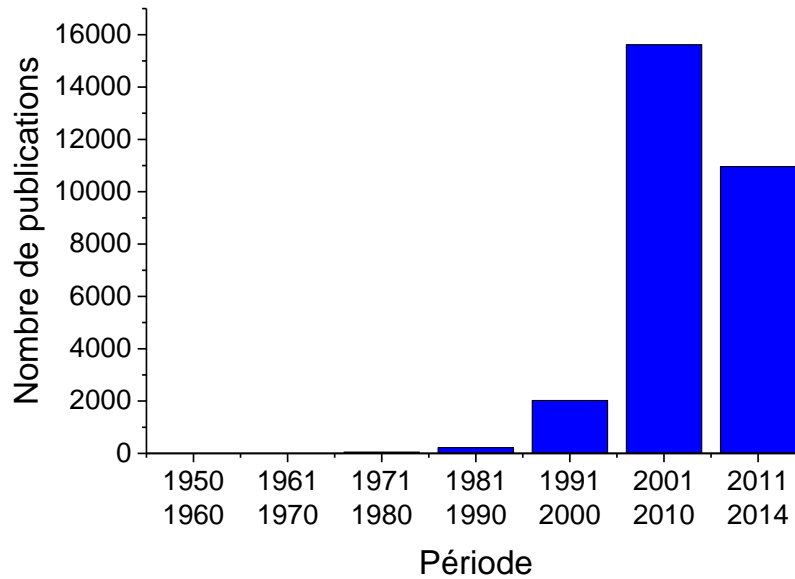


Figure I.2 : Nombre de publications trouvées en recherchant "Indium Tin Oxide" sur le site Web of Science, en fonction de la période.

L'ITO s'est rapidement révélé, et cela reste vrai aujourd'hui, le matériau transparent conducteur le plus performant d'un point de vue électrique et optique : il s'agit du matériau présentant le meilleur compromis entre transparence et conductivité. La Figure I.2 montre qu'il a commencé à véritablement intéresser le monde de la recherche depuis les années 90, affichant des tendances similaires aux oxydes transparents conducteurs en général. Il est à noter que les oxydes transparents conducteurs ne sont pas toujours mentionnés sous cette appellation (ou plutôt "Transparent conducting oxide" en anglais), mais parfois sous des noms plus génériques tels que "transparent conductor", "transparent material" etc... C'est pour cela que la recherche "Indium Tin Oxide" donne plus de résultats que la recherche "Transparent Conducting Oxide".

Les oxydes d'étain constituent un autre matériau de base pouvant servir de TCO. En particulier, l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), est un TCO très prometteur, et est un matériau en plein essor, au point que davantage de publications à son sujet soient datées des années 2011-2014 que des précédentes décennies (Figure I.3). Les performances des oxydes d'étain en général sont proches de celles de l'ITO quoique légèrement inférieures. Toutefois, selon le dopage de ces oxydes d'étain, ceux-ci satisfont davantage à d'autres critères tels que le coût, la disponibilité, la non toxicité ou encore les propriétés mécaniques. En effet, l'indium est un élément rare sur Terre, et il n'existe pas de mine d'indium : celui-ci est un sous-produit de l'extraction d'autres éléments. Ainsi, sur le long terme, l'indium est amené à se faire de plus en plus rare et cher, ce qui est incompatible avec une utilisation massive. La date exacte d'épuisement de l'indium fait toutefois débat, aussi l'ITO demeure l'objet de nombreuses recherches visant à améliorer encore davantage ses propriétés, et reste encore aujourd'hui le TCO le plus performant. D'autres TCO tels que l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ , ou bien des composés plus complexes, sont également étudiés.

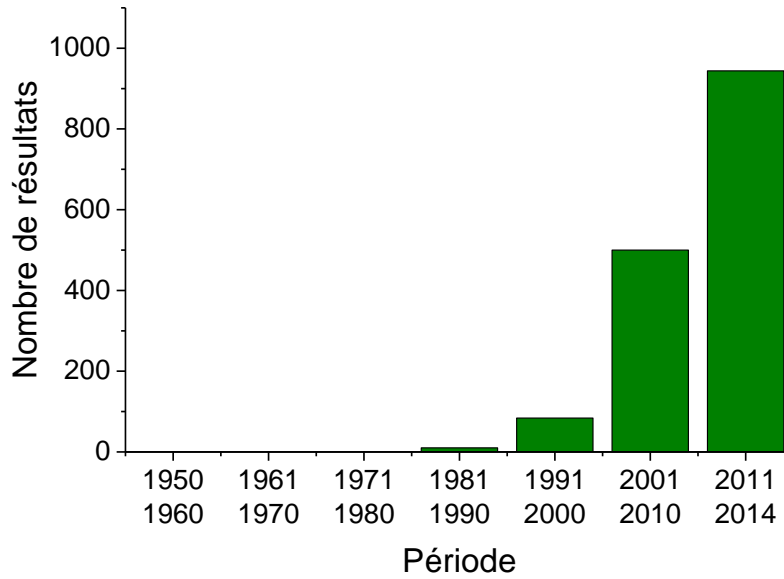


Figure I.3 : Nombre de publications trouvées en recherchant "Fluorine-doped tin oxide" sur le site Web of Science, en fonction de la période.

Typiquement, les gammes de résistivité des TCO descendent jusqu'à  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  (ce qui n'est inférieur que d'un ordre de grandeur au CdO historique), et ils peuvent transmettre 90% de la lumière visible pour des couches d'environ 100 nm d'épaisseur. Ces matériaux sont utilisés en tant que couches minces. Pour obtenir des matériaux à la fois transparents et conducteurs, des alternatives telles que les matériaux nanostructurés existent. Les nanofils de métaux, tels que l'argent, en constituent un bon exemple.

Les TCO sont en réalité des semi-conducteurs, et en tant que tel, ils peuvent être de deux types : type **n** (conduction assurée par les électrons) et type **p** (conduction assurée par les trous). Or, tous les TCO précédemment mentionnés (ITO,  $\text{SnO}_2\text{-X}$ , ZnO) sont de type **n**. Les TCO de type **p** existent également, mais même les meilleurs d'entre eux ont des performances significativement inférieures aux TCO de type **n**, notamment au niveau de la résistivité. Ces matériaux sont principalement l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  et des composés mixtes dérivés, notamment la phase Delafossite  $\text{CuMO}_2$  (où  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{La}$ , Al étant l'élément historique[5] et le plus courant[6–17]) ou des phases mixtes telles que  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  (SCO).

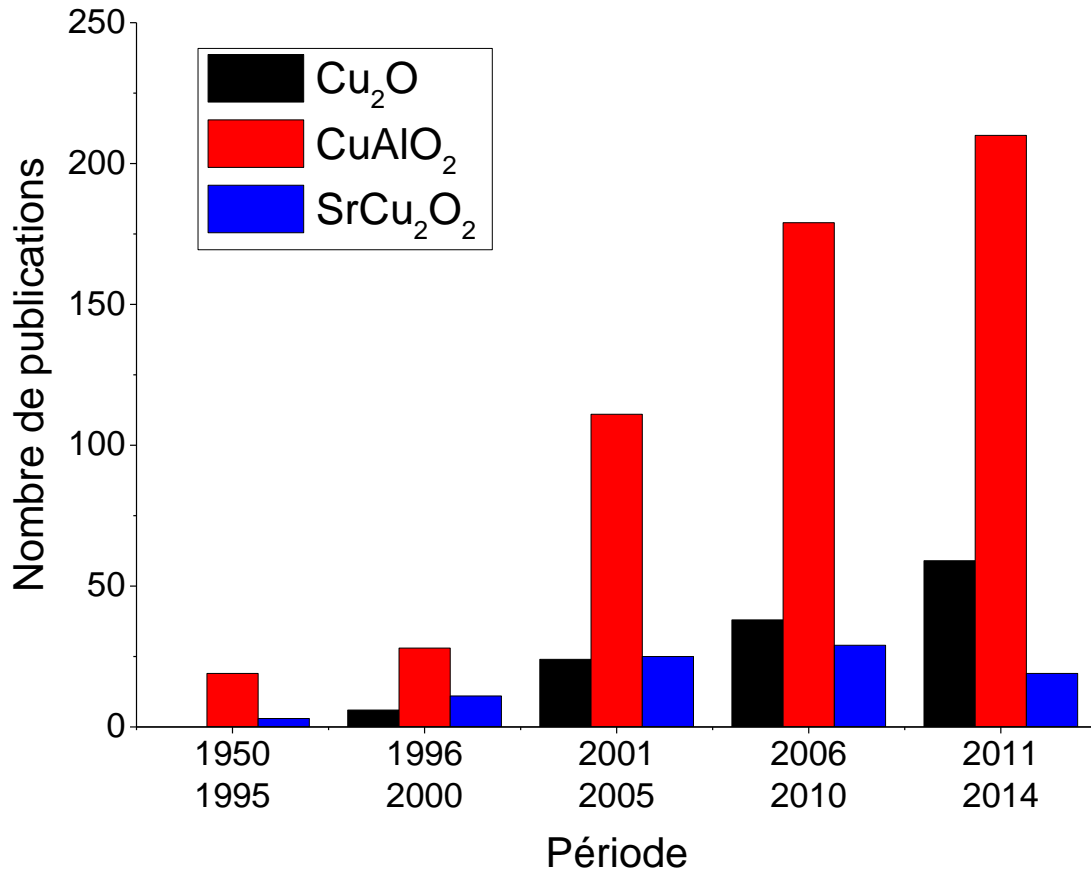


Figure I.4 : Nombre de publications trouvées en recherchant "Transparent  $\text{Cu}_2\text{O}$ " (noir), " $\text{CuAlO}_2$ " (rouge) et " $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ " (bleu) sur le site Web of Science, en fonction de la période.

La Figure I.4 montre l'évolution de l'intérêt porté par la recherche sur les principales phases d'oxyde de cuivre en tant que TCO. Il faut toutefois prendre en compte que, avant 1996, les publications qui parlent de ces matériaux ne s'intéressent pas à eux en tant que matériaux transparents, mais plutôt à leur existence thermodynamique. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en raison de sa simplicité, est connu depuis très longtemps. Toutefois, ce n'est qu'en 1999 qu'il a pour la première fois été obtenu sous forme de couche mince transparente par Chandra et al.[18]. Si l'existence et la stabilité thermodynamique de  $\text{CuAlO}_2$  est établie dès 1975[19], ce n'est que bien plus tard, en 1997, que Kawazoe et al. découvrent ses propriétés de TCO[5]. Enfin, l'existence de  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  a été découverte plus récemment que les deux autres, en 1992 grâce aux travaux de Jacob et al.[20]. Le délai entre la découverte du matériau et son utilisation en tant que TCO est toutefois plus court puisque c'est en 1998 que Kudo et al. découvrent ses propriétés électriques et optiques[21].

Ainsi, les principaux TCO de type **p** ont été découverts ou du moins identifiés comme tels en 1997 ( $\text{CuAlO}_2$ ), 1998 ( $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ) et 1999 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Le fait que  $\text{Cu}_2\text{O}$ , l'oxyde le plus simple, ait été identifié comme TCO après les autres peut sembler surprenant. Cela provient du fait que sa largeur de bande interdite est de 2,1 eV, contre plus de 3,1 eV pour les autres, ce qui le rend moins transparent car il absorbe une partie du spectre visible. Quoi qu'il en soit, ces TCO de type **p** ont été découverts à la fin des années 90 alors que les oxydes transparents conducteurs en général, et notamment l'ITO, étaient déjà connus depuis des décennies, et ont commencé à être réellement étudiés dès les années 80. Il y a donc au minimum une décennie d'écart entre la recherche sur les TCO de type **n** et de type **p**. Ceci est toutefois plus une conséquence qu'une cause de l'écart constaté entre les TCO de type **n** et **p**. En réalité, les TCO de type **p** sont plus difficiles à obtenir que les TCO de type **n** (nous reviendrons sur ce point en partie I.1.d)), ce qui a retardé leur découverte et poussé la recherche à se concentrer sur les TCO de type **n**.

Aujourd'hui, ces trois principales phases d'oxyde de cuivre suscitent un intérêt croissant bien que les TCO de type **n** restent les plus étudiés.

Ces phases présentent typiquement des résistivités de l'ordre de 1 à 100  $\Omega \cdot \text{cm}$ , c'est-à-dire largement supérieures aux  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  des TCO de type **n**[22,23]. Récemment, Mary et al.[24] ont obtenu des résultats prometteurs avec la phase CuInO en faisant varier le ratio atomique Cu/In : un ratio de 1,4 a permis d'obtenir une conductivité de type **p** avec une résistivité de l'ordre de  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , ce qui n'est toujours pas suffisant pour des jonctions **p-n** mais reste néanmoins la résistivité la plus faible observée pour l'ensemble des phases d'oxyde de cuivre tout en conservant une transmittance correcte (environ 50-60% dans le domaine visible).

### I.1.b) Intérêt et choix des TCO

Les TCO sont des matériaux présentant des applications multiples. Citons les principales à savoir les cellules photovoltaïques, les écrans plats, les écrans tactiles, ou l'électronique transparente. Le choix du matériau est relativement large. Aussi, en fonction des applications visées mais aussi des techniques d'élaboration, différentes propriétés pourront être privilégiées et donc déterminantes dans le choix du matériau utilisé, ainsi que présenté dans le *Tableau I.1*.

*Tableau I.1 : Critère de choix des TCO[25]*

Property	Material
Highest transparency	ZnO:F, Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Highest conductivity	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn
Lowest plasma frequency	SnO <sub>2</sub> :F, ZnO:F
Highest plasma frequency	Ag, TiN, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn
Highest work function, best contact to <i>p</i> -Si	SnO <sub>2</sub> :F, ZnSnO <sub>3</sub>
Lowest work function, best contact to <i>n</i> -Si	ZnO:F
Best thermal stability	SnO <sub>2</sub> :F, TiN, Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Best mechanical durability	TiN, SnO <sub>2</sub> :F
Best chemical durability	SnO <sub>2</sub> :F
Easiest to etch	ZnO:F, TiN
Best resistance to H plasmas	ZnO:F
Lowest deposition temperature	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn, ZnO:B, Ag
Least toxic	ZnO:F, SnO <sub>2</sub> :F
Lowest cost	SnO <sub>2</sub> :F

Actuellement, les applications industrielles à grande échelle des TCO se limitent à l'utilisation en tant qu'électrodes transparentes. Le champ d'applications possibles est bien plus large, mais limité par le manque de TCO de type **p**. En physique des semi-conducteurs, il est possible d'obtenir des jonctions **p-n** en raccordant un semi-conducteur de type **p** avec un semi-conducteur de type **n**. Les jonctions **p-n** disposent de propriétés électriques spécifiques et constituent la brique élémentaire de base en micro-électronique. La construction d'une jonction **p-n** transparente est théoriquement possible grâce aux TCO. Néanmoins, le manque de TCO de type **p** réellement performant limite l'obtention de tels dispositifs.



Tableau I.2 : Propriétés requises pour obtenir un TCO, d'après le projet NATCO[26].

Paramètre	Valeur requise pour un TCO
Gap optique	$> 3,1 \text{ eV}$ (380 nm)
Transmittance à 550 nm	$> 90\%$ (type <b>n</b> ) et $> 85\%$ (type <b>p</b> )
Résistivité	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (type <b>n</b> ) et $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (type <b>p</b> )
Concentration de porteurs de charges	$> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (type <b>n</b> ) et $> 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ (type <b>p</b> )
Mobilité des charges	$> 40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ (type <b>n</b> ) et $> 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ (type <b>p</b> )
Résistance carrée	$\leq 10 \text{ k}\Omega/\square$

Le *Tableau I.2* présente les caractéristiques qu'un TCO devrait posséder, en fonction du fait qu'il soit de type **n** ou **p**. Nous y reviendrons en partie **I.1.c**), mais le gap optique doit être large d'au moins 3,1 eV afin de permettre à l'ensemble de la lumière visible d'être transmise. Les autres propriétés, pour le type **n**, correspondent aux performances des matériaux type **n** déjà connus. Les matériaux possédant ces propriétés sont des candidats pour utilisation en tant qu'électrode transparente, et d'autres critères évoqués dans le *Tableau I.1* permettent de valider ou non son intérêt. Pour le type **p**, il s'agit de valeurs estimées minimales (ou maximales, suivant que nous cherchons à maximiser ou minimiser la valeur) permettant de créer des jonctions **p-n** transparentes aux performances satisfaisantes. L'une des conditions pour qu'elles soient performantes est que les deux composants, **n** et **p**, affichent des performances similaires d'un point de vue électrique (densité et mobilité des porteurs de charges aussi proches que possible). Dans la mesure où de nombreux TCO de type **n** aux performances supérieures à celles requises sont connus, il serait envisageable d'obtenir volontairement des TCO de type **n** aux performances moindres afin d'obtenir des TCO de type **n** et **p** affichant les mêmes performances. Mais les performances de tels matériaux ne devraient pas être inférieures au minimum requis pour le type **p** évoqué dans le *Tableau I.2*. La limitation se situe donc au niveau des TCO de type **p**, puisqu'à l'heure actuelle aucun TCO de type **p** n'affiche de telles performances.

### I.1.c) Propriétés des oxydes transparents conducteurs

Si les TCO font l'objet de nombreuses recherches, c'est parce que d'une manière générale, les matériaux à la fois transparents et conducteurs sont rares. Les matériaux conducteurs connus ont tendance à être opaques (métaux, graphite...), tandis que les matériaux transparents courants sont isolants (verre, certains plastiques, céramiques transparentes telles que  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ...). Par ailleurs, dans le cas présent, puisque nous souhaitons à terme fabriquer des jonctions **p-n** transparentes, nous devons nous restreindre aux matériaux semi-conducteurs. En effet, les métaux en couches très fines (quelques nm maximum), ou encore les hétérostructures telles que les nanofils d'argent, peuvent potentiellement convenir pour des applications en tant qu'électrodes transparentes mais ne permettent pas de construire des jonctions **p-n**. C'est pourquoi nous nous intéressons ici aux céramiques semi-conductrices. Parmi celles-ci, nous nous focalisons sur les oxydes, plus facile à obtenir du fait de l'abondance terrestre et de la réactivité de l'oxygène.

*Conduction dans un semi-conducteur : conductivité intrinsèque*

Dans un matériau semi-conducteur, les électrons occupent des niveaux d'énergie organisés en bandes continues, à l'inverse des atomes ou molécules isolés où l'énergie occupe des niveaux discrets bien définis[27–30]. Cela provient du nombre très important d'atomes en interaction dans le solide qui multiplie le nombre de niveaux d'énergie au point qu'il n'est plus possible de distinguer deux niveaux successifs. Les orbitales atomiques ou moléculaires (suivant le degré de covalence ou d'ionicté des liaisons impliquées) donnent ainsi naissance à des bandes d'énergie. De la même manière qu'il existe des orbitales moléculaires liantes ou anti-liantes en fonction du fait que leur énergie est respectivement inférieure ou supérieure à celle des orbitales atomiques qui leur donnent naissance, il existe des bandes liantes et des bandes anti-liantes. Les électrons présents dans des bandes liantes sont moins liés aux atomes et donc peuvent se déplacer plus facilement. Dans notre cas, deux bandes en particulier nous intéressent : la bande de valence et la bande de conduction. La bande de valence est la bande pleine de plus haute énergie, il s'agit d'une bande liante. La bande de conduction est la bande vide de plus basse énergie, il s'agit d'une bande anti-liante. Entre ces deux bandes se trouve une bande d'énergie ne comportant aucun niveau accessible par les électrons. Cette plage est nommée bande interdite (band gap en anglais), et sa largeur joue un rôle essentiel dans les propriétés électriques et optiques que nous allons expliciter.

Ces bandes sont représentées dans la *Figure I.5* à 0K et à toute autre température, en distinguant les cas des isolants et des semi-conducteurs.

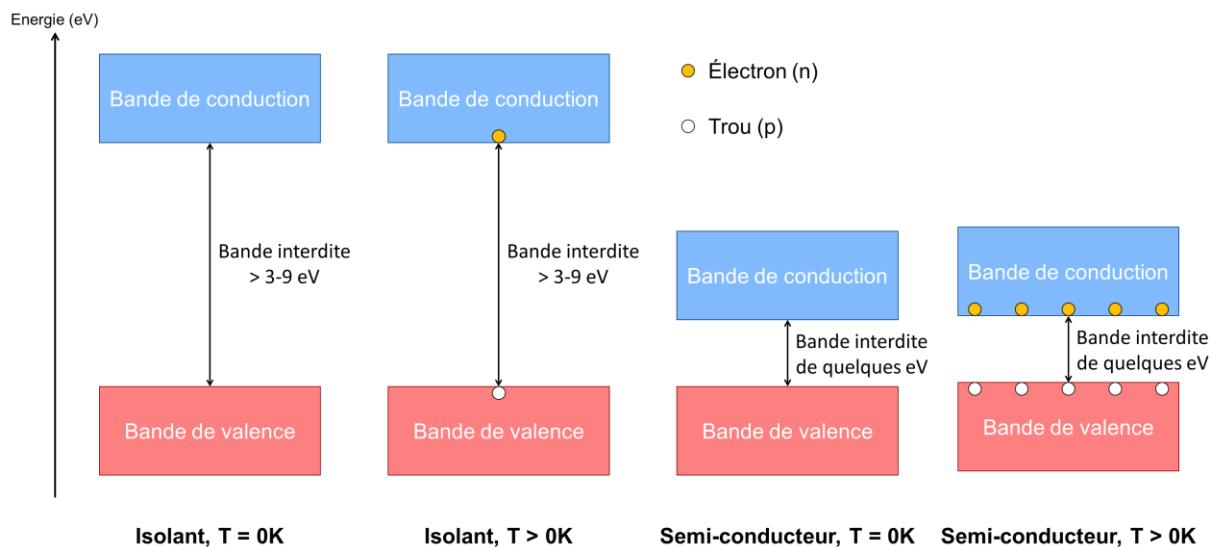


Figure I.5 : Structure de bandes dans un isolant et un semi-conducteur intrinsèque, à 0K et à une température > 0K.

La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur des bandes de valence (conductivité type **p**) ou de conduction (conductivité type **n**), et nécessite la présence d'états accessibles vides d'électrons. De ce fait, pour que le matériau soit conducteur, il est nécessaire d'obtenir une bande partiellement remplie. Nous distinguons les cas suivants :

- Bande vide ou pleine : pas de conduction.
- Bande presque vide : conduction de type **n**, proportionnelle au nombre d'électrons dans cette bande.
- Bande presque pleine : conduction de type **p**, proportionnelle au nombre de place vides (appelées trous) dans cette bande.

- Bande à moitié pleine : conduction très importante. Le matériau est conducteur, et non plus semi-conducteur. Ce cas de figure ne nous concerne pas.

À 0K, dans un isolant ou dans un semi-conducteur intrinsèque, la bande de valence est pleine alors que la bande de conduction est vide (*Figure I.5*). En toute rigueur, les semi-conducteurs intrinsèques ne conduisent donc pas à 0K. À plus haute température, selon la largeur de bande interdite, certains électrons de la bande de valence sont excités et se trouvent dans la bande de conduction (*Figure I.5*).

De ce fait, à toute température supérieure à 0K, quelques électrons sont présents dans la bande de conduction, et quelques trous sont présents la bande de valence. Les trous sont des quasi-particules chargées positivement modélisant les lacunes d'électrons. La bande de conduction tout comme la bande de valence se retrouvent donc partiellement remplies, et la conduction est donc possible si la quantité de charges ainsi générées est suffisante. Ce phénomène est un cas idéal observé dans un cristal parfait. Nous parlons de semi-conducteur intrinsèque : la conduction est "intrinsèque" dans le sens où il suffit simplement de chauffer pour créer les charges et obtenir la conduction, aucune autre intervention n'est nécessaire. Cette génération de charges est d'autant plus marquée que :

- La température est élevée. Ainsi la conductivité d'un semi-conducteur augmente avec la température.
- La bande interdite est étroite. En effet, plus la largeur de bande interdite est faible, plus l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction est faible, et donc un plus grand nombre d'électrons seront excités à la même température. Cela explique la différence entre les isolants et les semi-conducteurs : les isolants ont une bande interdite très large, ce qui réduit le nombre d'électrons libres et donc la conductivité.

Les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont les porteurs de charge libres, capables d'assurer la conduction dans le matériau. Cette conduction se fait lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau et peut se faire selon deux mécanismes différents :

- **Conduction type n** : Sous l'application d'un champ électrique, les électrons de la bande de conduction se déplacent vers le côté positif du champ électrique.
- **Conduction type p** : Sous l'application d'un champ électrique, certains électrons de la bande de valence passent d'une orbitale liante à une orbitale liante voisine vide, afin de s'éloigner du côté négatif du champ électrique. Ceci revient à considérer le déplacement des trous dans le sens opposé à celui des électrons. Cette conduction est souvent moins efficace que la conduction de type **n**, car le déplacement d'un trou sur une grande distance implique les déplacements successifs d'un grand nombre d'électrons, ce qui est plus difficile que de déplacer un seul électron sur une grande distance. Les trous sont donc souvent (mais pas toujours) moins mobiles que les électrons.

La conductivité sera notamment sensible à deux grandeurs :

- La quantité de porteurs générés. Plus il y a de porteurs libres, plus la conduction est efficace. En pratique, il est commode de considérer la quantité de porteurs par unité de volume, aussi appelée densité de porteurs de charges, exprimée en  $\text{cm}^{-3}$ . Par convention, la densité d'électrons est notée **n** (n comme négatif), et la densité de trous est notée **p** (p comme positif). Dans le cas présentement décrit, nous avons **n = p** puisque l'émission thermique d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction génère un trou dans la bande de valence. Mais dans d'autres cas que nous verrons ultérieurement (dopage, défauts dans le matériau), nous pouvons avoir **p ≠ n**. Ces quantités **n** et **p** sont mesurées grâce à des techniques spécifiques telles que

les mesures d'effet Hall qui sont décrites au paragraphe **II.3.j**), ou les mesures d'effet Seebeck. L'ordre de grandeur de  $n$  est de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour des matériaux tels que le FTO[31,32], alors que comme nous le verrons ultérieurement, pour des TCO de type **p** il est plus courant d'observer des valeurs de l'ordre de  $10^{16}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . À titre informatif, le dioxyde d'étain massif a une densité de  $6,95 \text{ g/cm}^3$  et une masse molaire de  $150,71 \text{ g/mol}$ . À partir de ces valeurs, nous pouvons calculer le nombre d'atomes total (Sn et O) présents dans  $1 \text{ cm}^3$  de  $\text{SnO}_2$  massif qui s'avère être de  $8,33 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Pour avoir une densité de porteurs de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , il faut donc que 0,12% des atomes soient excités de manière à apporter un électron dans la bande de conduction.

- La mobilité des porteurs. Selon les matériaux, en fonction notamment de la structure cristallographique, des éléments en présence ou encore de la présence de défauts ou d'impuretés, les porteurs de charge pourront se déplacer plus ou moins facilement, ce qui se caractérise par leur mobilité. Elle est notée  $\mu_n$  pour les électrons et  $\mu_p$  pour les trous, et se mesure en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Elle est mesurée par les mêmes techniques que la densité de porteurs. La mobilité des porteurs peut être exprimée par le modèle de Drude :

$$\text{Équation I.1 : } \mu = \frac{q\tau}{m^*},$$

Avec  $\mu$  la mobilité de la charge en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .  $q = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  ( $1 \text{ C} = 1 \text{ A.s}$ ) est la charge élémentaire, c'est-à-dire la valeur absolue de la charge d'un électron.  $\tau$  est la durée moyenne entre deux collisions de la charge avec une particule quelconque (autre charge, atome...) en s.  $m^*$  est la masse effective de la charge : l'interaction entre la charge et son environnement fait qu'elle se comporte comme si elle avait une masse  $m^*$ . Elle est exprimée comme le rapport entre la masse constatée et la masse de l'électron, et est donc sans unité. Elle est positive pour les électrons et négatives pour les trous.

Les densités des deux types de porteurs, leur mobilité et la conductivité  $\sigma$  du matériau en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  peuvent être reliées par la formule suivante :

$$\text{Équation I.2 : } \sigma = q(\mu_n n + \mu_p p)$$

La résistivité  $\rho$  en  $\Omega \cdot \text{cm}$  est définie comme l'inverse de la conductivité et est donc donnée par la formule :

$$\text{Équation I.3 : } \rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)}$$

*Répartition des charges dans les bandes de valence et de conduction : notion de niveau de Fermi*

Dans tout solide (isolant, semi-conducteur ou métallique), à 0K, il est relativement simple de décrire le remplissage des bandes : tous les niveaux d'énergie les plus bas sont remplis, jusqu'à un maximum au-delà duquel tous les niveaux sont vides. Ce niveau maximal correspond au niveau de Fermi, noté  $E_F$ . En augmentant la température, les bandes d'énergie se remplissent ou se vident partiellement. Il est possible, pour chaque niveau d'énergie, de décrire la probabilité qu'un état correspondant soit rempli grâce à loi de **statistique de Fermi-Dirac** :

$$\text{Équation I.4 : } f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}},$$

avec  $f(E)$  la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie  $E$  à la température  $T$ ,  $E$  l'énergie du niveau considéré en eV,  $E_F$  l'énergie du niveau de Fermi en eV,  $T$  la température en K,  $k_B = 8,621 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$  la constante de Boltzmann.

D'après l'Équation 1.4, nous pouvons remarquer que :

- Le cas  $E = E_F$  et  $T = 0\text{K}$  est mathématiquement indéterminé. Physiquement, le niveau de Fermi est rempli à 0K s'il correspond à un niveau d'énergie accessible pour les électrons. Ce n'est pas le cas **dans un semi-conducteur intrinsèque**, car du fait qu'à 0K la bande de valence est entièrement remplie et la bande de conduction entièrement vide, **le niveau de Fermi se situe exactement au milieu de la bande interdite**.
- Le niveau de Fermi  $E_F$  a une probabilité d'être occupé de 0,5 à toute température supérieure à 0K.
- À 0K, le terme exponentiel vaut soit 0 ( $E < E_F$ ) et donc  $f(E)$  vaut 1, soit tend vers l'infini et  $f(E)$  vaut 0. Il en résulte que  $f(E)$  vaut 1 pour les niveaux d'énergie en-dessous du niveau de Fermi, et 0 pour les niveaux d'énergie supérieurs à l'énergie de Fermi. Cela traduit le fait que tous les niveaux d'énergie les plus faibles sont occupés jusqu'au niveau de Fermi, et tous les niveaux supérieurs sont vides.
- Pour les autres températures, une distribution est observée autour du niveau de Fermi. Plus nous nous éloignons du niveau de Fermi, plus les probabilités d'occupation tendent vers 0 ou 1. La distribution s'étale d'autant plus que la température est élevée. Dans tous les cas, la probabilité d'occupation du niveau de Fermi est de  $\frac{1}{2}$ , et est plus importante pour les niveaux inférieurs au niveau de Fermi ( $E < E_F$ ).

La fonction  $f(E)$  ne donne que la probabilité d'occupation des états d'énergie  $E$ . Cela ne renseigne pas sur le nombre d'états d'énergie  $E$  effectivement remplis. Par exemple, d'après cette fonction, les états situés dans la bande interdite ont une probabilité non nulle d'être remplis. Néanmoins, puisqu'il existe 0 état situé dans la bande interdite, en réalité le nombre d'états réellement occupés dans la bande interdite reste de 0. La fonction  $f(E)$  ne prend pas en compte ni l'existence, ni le nombre d'état d'énergie  $E$ .

Pour connaître le nombre d'électrons présents en fonction de l'énergie, nous devons donc également connaître le nombre d'états existant pour chaque niveau d'énergie, souvent noté  $g(E)$  et appelé densité d'états. Dans le cas d'un semi-conducteur à trois dimensions, cette formule est la suivante pour la bande de conduction [33]:

$$\text{Équation 1.5 : } g(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{*2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} ,$$

Avec  $g(E)$  la densité d'états d'énergie  $E$ ,  $m_e^*$  la masse effective des électrons dans la bande de conduction,  $h = 4,136 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$  la constante de Planck,  $E$  l'énergie du niveau considéré en eV et  $E_C$  l'énergie du minimum de la bande de conduction.

De manière similaire, dans la bande de valence, la densité est la suivante :

$$\text{Équation 1.6 : } g(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_h^{*2}}{h^3} \sqrt{E_V - E} ,$$

Avec  $m_h^*$  la masse effective des trous dans la bande de valence et  $E_V$  l'énergie du maximum de la bande de valence.

Par ailleurs, la fonction  $g(E)$  vaut 0 dans la bande interdite.

La connaissance des fonctions  $f(E)$  et  $g(E)$  permet, en les multipliant entre elles de connaître le nombre d'électrons occupant chaque niveau d'énergie, ainsi que schématisé dans la *Figure 1.6* :

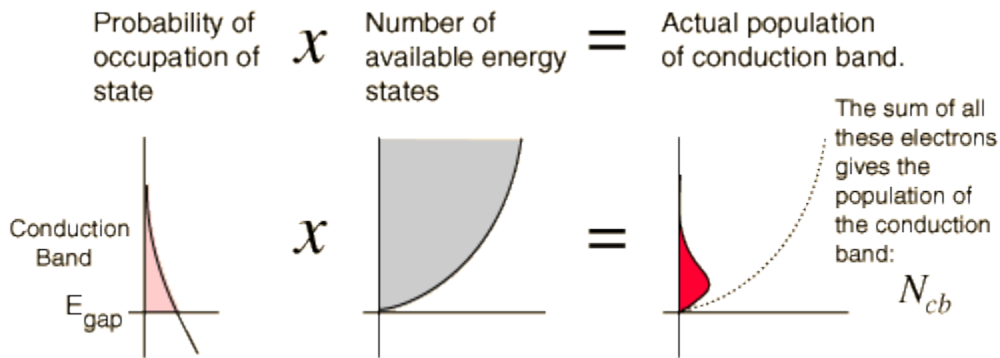


Figure 1.6 : Probabilité d'occupation (gauche), nombre d'états disponibles (milieu) et occupation des états en fonction de l'énergie[34].

#### Semi-conducteur extrinsèque : dopage

Jusqu'à présent, nous avons uniquement considéré le cas des semi-conducteurs intrinsèques, pour lesquels aucun niveau d'énergie n'existe dans la bande interdite. Il s'agit d'un cas idéal qui nécessite des réseaux cristallins parfaits, et en réalité aucun semi-conducteur n'est totalement intrinsèque. Certains matériaux, tels que le silicium monocristallin, s'en rapprochent sans en être complètement. Ce type de semi-conduction présente également l'inconvénient de générer peu de charges à moins de chauffer à haute température et donc ne permet pas d'obtenir des conductivités élevées.

Pour obtenir de meilleures résistivités, il est nécessaire d'introduire des charges supplémentaires. Nous parlons alors de dopage. Le dopage consiste à introduire des impuretés dans le matériau pour modifier ses propriétés électriques. Ces impuretés induisent des niveaux discrets dans la bande interdite, pouvant être à l'origine de l'émission d'électrons dans la bande de conduction (dopage type **n**) ou de trous dans la bande de valence (dopage type **p**) comme montré en *Figure 1.7*. Ces impuretés peuvent être des lacunes atomiques, des atomes se substituant à ceux du réseau cristallin, ou des atomes se plaçant dans les sites interstitiels. Le dopage peut ou non être intentionnel :

- **Dopage non intentionnel** : Le matériau peut présenter des défauts non contrôlés dans sa structure cristallographique, des lacunes/excès d'atomes ou encore des impuretés. Cela peut introduire des niveaux dans la bande interdite et donc modifier les densités d'électrons et de trous. Ce type de dopage s'observe pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  : certains atomes de cuivre sont manquants (ce n'est donc à proprement parler plus du  $\text{Cu}_2\text{O}$  mais du  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$ ), et pour conserver la neutralité électronique du matériau, certains atomes de cuivre se retrouvent

sous la forme  $\text{Cu}^{2+}$  au lieu de  $\text{Cu}^+$  ; il en résulte un manque d'électrons dans la bande de valence : un dopage de type p est obtenu.

- **Dopage intentionnel** : Il consiste à introduire volontairement un ou plusieurs autres atomes dans le matériau, spécifiquement choisis en fonction de leur structure électronique. Un atome dont la couche externe est riche en électron aura tendance à introduire des électrons excédentaires vis-à-vis du reste du réseau et à induire un dopage de type **n**, alors qu'un atome pauvre en électrons aura tendance à introduire des trous et à induire un dopage de type **p**. L'exemple le plus connu est celui du silicium, pouvant être dopé **n** ou **p** respectivement avec le phosphore et le bore. L'atome de silicium possède 4 électrons dans sa couche externe, chacun pouvant s'apparier à un électron externe d'un autre atome de silicium voisin afin de former une liaison covalente. Au total, chaque atome de silicium possède alors 8 électrons dans sa couche externe et respecte la règle de l'octet. Le phosphore possède 5 électrons dans sa couche externe. En remplaçant un atome de silicium par un atome de phosphore, il apparaît que ce dernier ne pourra se lier qu'à 4 atomes de silicium et donc seuls 4 électrons du phosphore pourront former une liaison covalente avec un atome de silicium. L'atome de phosphore sera entouré de 9 électrons et non 8, dont un électron faiblement lié. Ce dernier pourra facilement être excité vers la bande de conduction et ainsi devenir un électron libre participant à la conduction du matériau : l'atome de phosphore a introduit un électron potentiellement disponible pour la conduction et donc un dopage de type **n**. À l'inverse, le bore ne possède que 3 électrons dans sa couche externe, aussi en le substituant au silicium, il pourra se lier avec 4 atomes de silicium mais l'une des 4 liaisons ne se fera qu'avec un seul électron. Il manquera donc un électron par rapport au silicium, ce qui revient à dire qu'un trou a été introduit. Cette lacune peut être comblée par un électron provenant d'une autre liaison, mais cette autre liaison présentera alors une lacune à son tour : la lacune s'est déplacée, ce qui revient à dire que le trou s'est déplacé. L'introduction du bore a donc introduit un trou mobile dans le matériau et donc un dopage de type **p**.

Le dopage joue naturellement sur la densité de porteurs de charge, mais il peut aussi induire des modifications, au moins partielles, de la structure cristallographique et de la chimie du matériau. De ce fait, le dopage peut également avoir une influence, négative ou positive, sur la mobilité des porteurs.

Le dopage permet d'obtenir un **semi-conducteur extrinsèque**. À ce stade, il convient de bien distinguer ce que nous appelons les charges fixes et charges mobiles. Les charges fixes sont des ions, ils portent une charge mais ne peuvent pas se déplacer, y compris sous l'application d'un champ électrique. Cela revient à dire que ces charges ont une mobilité nulle. Autrement dit, il s'agit de charges présentes dans le matériau mais ne participant pas à la conduction. Les charges mobiles sont des électrons/trous libres, ils sont délocalisés dans le matériau et peuvent se déplacer n'importe où dans celui-ci. Il s'agit du type de charge que nous souhaitons obtenir. Nous considérons que les électrons dans la bande de conduction, ainsi que les trous dans la bande de valence, sont des charges mobiles. Les autres charges sont fixes.

Parmi les niveaux d'énergie supplémentaires introduits par le dopage, les niveaux initialement remplis sont appelés donneurs (car ils peuvent potentiellement donner un électron à la bande de conduction), et les états initialement vides sont appelés accepteurs (car ils peuvent potentiellement recevoir un électron de la bande de valence, ce qui revient à introduire un trou dans cette dernière). Un donneur peut être vu comme un ensemble [ion positif + électron], et un accepteur comme un ensemble [ion négatif + trou]. Leur nombre est respectivement noté  $N_D$  pour les états donneurs et  $N_A$  pour les accepteurs, et se mesure en  $\text{cm}^{-3}$  (densité de donneurs/accepteurs par  $\text{cm}^3$ ). Ces quantités ne doivent pas

être confondues avec les densités de donneurs ionisés, notées  $N_D^+$  et  $N_A^-$ . Un donneur ionisé est un donneur qui a cédé son électron qui se retrouve donc dans la bande de conduction. Un accepteur ionisé est un accepteur qui a reçu un électron de la bande de valence, ce qui revient à dire qu'il a cédé son trou à celle-ci. Les donneurs et accepteurs ionisés sont désignés par le terme générique impureté ionisée.

Afin de respecter la neutralité électrique, le nombre total de charges négatives est égal au nombre total de charges positives, ce qui s'exprime par l'équation de neutralité électronique :

$$\text{Équation 1.7 : } n + N_A^- = p + N_D^+$$

Suivant le type de conduction, la répartition fixe/mobile des charges positives et négatives ne sera pas la même :

- Un matériau de type **n** possède des charges fixes positives et des électrons libres qui assurent la conduction. ( $n \gg p$  et  $N_A^- \ll N_D^+$ )
- Un matériau de type **p** possède des charges fixes négatives et des trous libres qui assurent la conduction. ( $p \gg n$  et  $N_D^+ \ll N_A^-$ )
- Certains matériaux possèdent une répartition fixe/mobile égale pour les charges positives et négatives, il y a donc autant d'électrons libres que de trous libres. Il s'agit d'un semi-conducteur compensé. Les semi-conducteurs intrinsèques en sont un cas particulier. ( $n \approx p$  et  $N_A^- \approx N_D^+$ )

Les trois cas précédemment décrits sont des cas idéaux. Ainsi, si le dopage était idéal, tout atome dopant introduirait une charge mobile. Dans la réalité, cela n'est pas toujours vérifiés, et certains atomes peuvent introduire des charges fixes qui ne participent pas à la conduction. Dans la plupart des cas, les 4 types de charges coexistent : électrons libres, accepteurs ionisés, trous libres et donneurs ionisés. Ce sont les abondances relatives de chacun d'entre eux qui permettent de définir le cas limite auquel le matériau se rapproche le plus (type **n**, type **p** ou compensé).

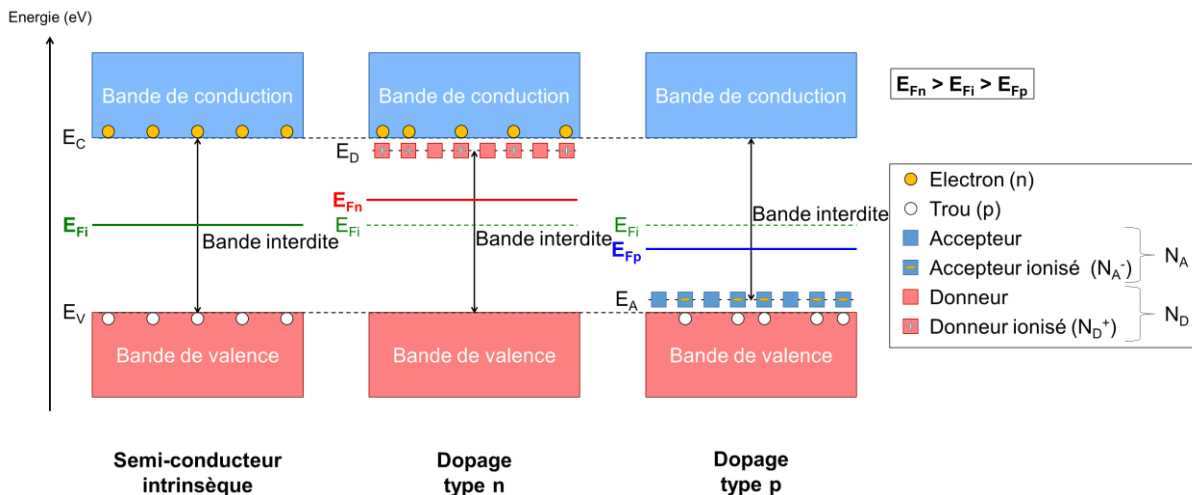


Figure 1.7 : Modèle proposant une structure des semi-conducteurs intrinsèques et semi-conducteurs extrinsèques avec dopage type **n** et **p**, à  $T > 0K$ .  $E_{Fi}$ ,  $E_{Fn}$  et  $E_{Fp}$  : Energie du niveau de Fermi correspondant respectivement au semi-conducteur intrinsèque, au semi-conducteur dopé **n** et au semi-conducteur dopé **p**.  $E_A$  et  $E_D$  : Energie du niveau accepteur et du niveau donneur.  $E_C$  : Energie du bas de la bande de conduction.  $E_V$  : Energie du sommet de la bande de valence.



La *Figure 1.7* traduit l'effet du dopage au niveau de la structure électronique. Le dopage introduit de nouveaux états dans la bande interdite. Pour que le dopage soit efficace, ces niveaux doivent être donneurs et se situer proches de la bande de conduction pour un dopage type **n**, et être accepteurs et proches de la bande de valence pour un dopage de type **p**. Dans le cas d'un dopage de type **n**, ce niveau donneur est rempli car il contient un électron issu de l'atome dopant. Cet électron pourra facilement être excité vers la bande de conduction, qui sera alors partiellement remplie, améliorant la conductivité du matériau. Dans le cas d'un dopage de type **p**, le niveau accepteur introduit est vide. Les électrons de la bande de valence pourront être excités vers ce niveau, introduisant alors un trou dans la bande de valence, qui pourra participer à la conductivité du matériau.

En modifiant la structure électronique du matériau, le dopage modifie également le niveau de Fermi. Par rapport au matériau non dopé, **le dopage de type n augmente le niveau de Fermi**, alors que **le dopage de type p diminue ce niveau**. En appliquant l'Équation 1.4, et en supposant que les bandes de valence et de conduction sont peu modifiées par le dopage, il apparaît donc bien que le dopage de type **n** augmente la quantité d'électrons dans la bande de conduction et le dopage de type **p** augmente le nombre de trous dans la bande de valence.

L'introduction de niveaux d'énergie supplémentaires peut également avoir un effet sur la bande interdite lorsque la concentration de dopant est importante. Dans ce cas, le nombre d'états introduit est tel qu'une bande supplémentaire apparaît à l'intérieur de la bande interdite, qui s'élargit d'autant plus que le taux de dopage est important. L'apparition de cette bande supplémentaire s'accompagne d'une diminution de la largeur de bande interdite. Cet effet est connu sous le nom d'effet de re-normalisation de la bande interdite (effet BGN pour band gap re-normalization ou band gap narrowing). Il est négatif vis-à-vis de la transparence : un matériau peut absorber des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de la largeur de bande interdite. Ainsi, une bande interdite plus étroite signifie que le matériau peut absorber une gamme spectrale plus importante de photons, et donc sa transmittance dans le visible peut s'en trouver affecter dès que la largeur de bande interdite devient inférieure à 3,1 eV, correspondant aux rayonnements visibles de plus haute énergie. Cependant, ce rétrécissement peut être compensé grâce à l'effet Moss-Burstein qui apparaît également pour des fortes concentrations de dopant[35].

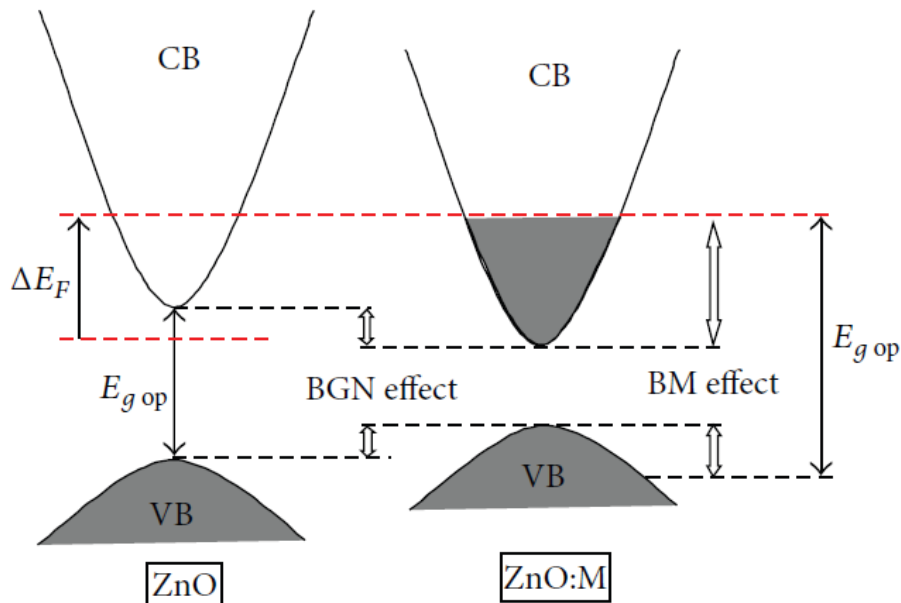


Figure 1.8 : Effets BGN et Moss-Burstein dans le ZnO dopé[36].

La *Figure 1.8* représente ce phénomène à travers l'exemple du ZnO dopé. "BGN effect" se réfère au phénomène de rétrécissement de la bande interdite, tandis que "BM effect" désigne l'effet Moss-Burstein. Lorsque la concentration de dopant devient très élevée, la densité de porteurs de charges devient également très élevée, au point que la bande de conduction peut se trouver remplie jusqu'à des niveaux d'énergie très élevés. Il en résulte que les électrons ne peuvent plus être excités vers ces niveaux, puisque ceux-ci sont déjà remplis. Sans dopage, les électrons de la bande de valence peuvent être excités vers la bande de conduction par des photons d'énergie au moins égale à  $E_{g1}$ , correspondant à la largeur de bande interdite. Dans les conditions de fort dopage précédemment décrites, l'énergie minimale qu'un photon doit posséder pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction s'avère être une énergie  $E_{g2}$ , avec  $E_{g2} > E_{g1}$ . Si la largeur de bande interdite est mesurée via des méthodes optiques, tout se passera comme si celle-ci s'était élargie : c'est l'effet Moss-Burstein. Cela implique que le matériau pourra transmettre des photons de longueur d'onde plus élevée, pouvant améliorer sa transparence à la lumière visible. Cet effet peut s'observer aussi bien pour les matériaux de type **n** et **p**. Par ailleurs, dans la plupart des cas, les effets BGN et Moss-Burstein tendent à se compenser mutuellement.

L'effet Moss-Burstein est très recherché dans le cas des TCO car il permet d'obtenir des gaps optiques d'au moins 3,1 eV. Il faut toutefois garder à l'esprit que ce phénomène est purement optique. Ainsi il faut distinguer la largeur de bande interdite, qui est purement physique, et le gap optique, qui est l'énergie minimale que les photons doivent avoir pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Bien que proches, ces deux grandeurs diffèrent en cas de dopage important. La grandeur qui nous intéresse est donc le gap optique  $E_g$  plus que la largeur de bande interdite, car la transmittance est liée au gap optique plus qu'à la largeur de bande interdite. Par ailleurs, la spectroscopie UV-Vis-NIR décrite au paragraphe **II.3.h**) donne accès au gap optique, et non à la véritable largeur de bande interdite.

Dans le cadre de cette thèse, nous chercherons à obtenir un semi-conducteur extrinsèque dopé **p**. Mais obtenir un matériau conducteur ne sera pas suffisant : il faut encore que celui-ci soit transparent. Voyons à présent dans quelles conditions un matériau peut être transparent, tout en restant conducteur.

#### *Conditions nécessaires pour qu'un matériau soit transparent*

Afin qu'un matériau soit transparent, ou plus rigoureusement, que sa transmittance dans la gamme de longueurs d'onde de la lumière visible (400-800 nm) soit importante, les interactions entre le matériau et la lumière dans cette gamme de longueurs d'ondes doivent être aussi faibles que possible. Idéalement, elles doivent être inexistantes. La transmittance diminue si une partie de la lumière est réfléchi ou absorbée. Ces phénomènes de réflexion et d'absorption peuvent avoir des origines quantiques, chimiques, cristallographiques ou structurales, ces différentes origines pouvant souvent être liées entre elles.

- L'origine quantique est liée à la structure électronique du matériau, qu'il y ait structure de bandes ou bien des orbitales aux niveaux bien définis. Les photons peuvent être absorbés par le matériau pour exciter un électron d'une orbitale/bande à une autre si cette excitation amène l'électron à un niveau d'énergie existant dans le matériau. Si les orbitales sont clairement définies, seules certaines longueurs d'onde bien précises peuvent être absorbées, mais dans le cas de la structure de bande, correspondant au cas du solide, ce sont des plages entières de longueurs d'ondes qui peuvent être absorbées.

**Le gap optique va ici jouer un rôle déterminant**, car le matériau peut absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à celui-ci. Cela implique que si nous souhaitons avoir un matériau qui transmette la lumière visible, son gap optique doit être suffisamment large pour empêcher l'absorption des photons visibles les plus énergétiques, c'est-à-dire ayant une longueur d'onde de 400 nm (soit une énergie de 3,1 eV). Dans le cas idéal, le gap optique doit donc être large d'**au moins 3,1 eV**. S'il est inférieur, la partie la plus énergétique de la lumière sera absorbée. S'il est inférieur à 1,5 eV, alors même la lumière rouge (800 nm) sera absorbée et le matériau sera opaque. Ce critère est important car les photons suffisamment énergétiques sont fortement absorbés, même pour des couches minces. La difficulté ici est que le gap optique est fortement lié à la largeur de bande interdite, or une bande interdite plus large rend le matériau plus résistif, puisqu'il est alors difficile pour les électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. En cela, le rôle du dopage est primordial puisqu'il contourne cette difficulté en introduisant des niveaux proches de la bande de conduction et/ou de valence, rendant le passage des électrons/trous dans ces bandes plus facile. Le problème est que le dopage peut également introduire des états d'énergie supplémentaires loin des bords des bandes de conduction et de valence dans le matériau, qui aboutissent à davantage d'absorption dans le domaine visible. Pour cela, des taux de dopage forts permettant d'observer l'effet Moss-Burstein sont recherchés pour les conducteurs transparents. S'il est difficile de concilier une bande interdite large d'au moins 3,1 eV avec une bonne conductivité, il est en revanche tout à fait possible, grâce au dopage, de concilier un gap optique large avec une bonne conductivité.

La structure électronique est déterminée par la nature des éléments présents mais aussi par celle des liaisons atomiques. Cela se traduit par une dépendance de la structure cristallographique. Une modification de la structure cristallographique (changement de groupe d'espace) peut modifier la structure électronique du matériau. Elle est également sensible à la présence d'impuretés pouvant rajouter des niveaux d'énergies, ainsi qu'à la polycristallinité : les joints de grains (frontière entre deux grains) ont un comportement différent du matériau massif et par ailleurs, la structure de bandes ne s'observe que si les cristallites sont suffisamment grandes pour que le nombre d'atomes en interaction rende les niveaux d'énergies indiscernables.

Ce critère de structure électronique a également pour conséquence d'écarter les atomes et ions à orbitale d incomplète : ces orbitales sont connues pour s'hybrider facilement en fonction de la géométrie de la structure cristalline, et donner lieu à des transitions d-d par passage d'électrons d'un niveau à l'autre dans ces orbitales hybridées, si elles ne sont pas toutes remplies. Les transitions d-d permettent d'obtenir des matériaux fortement absorbants et colorés. Aussi elles doivent être évitées si nous souhaitons obtenir un matériau transparent. Pour cela, les orbitales d doivent toutes être soit vides ( $d_0$ ), soit totalement remplies ( $d_{10}$ ). Ainsi les meilleurs TCO, tels que l'ITO et  $\text{SnO}_2\text{-X}$ , sont souvent basés sur des métaux pauvres, qui respectent ce critère. Dans le cas de  $\text{ZnO}$  ou du  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^+$  disposent d'une bande de valence d complète ( $d_{10}$ ) et ne sont donc pas sujets aux transitions d-d.

- L'origine chimique est liée aux liaisons atomiques, qui peuvent légèrement s'allonger, se raccourcir, ou changer de direction. Cela est à l'origine de vibrations, qui peuvent être d'étirement ou de rotations. Elles disposent d'une certaine énergie caractéristique et peuvent absorber des photons de même énergie, se traduisant par un échauffement. Ce type d'absorption se situe dans le rayonnement infrarouge, et est exploité en spectroscopie infrarouge, décrite au paragraphe **II.3.e**). Ces absorptions ne sont pas gênantes vis-à-vis de la transparence puisqu'elles n'ont pas lieu dans le domaine visible de la lumière.

- L'origine cristallographique est liée à l'interaction entre la lumière et le réseau cristallin lui-même, pouvant conduire à sa diffusion, sa diffraction ou son absorption. Toutefois, ces interactions concernent les rayons X et sont exploitées par la technique de diffraction des rayons X décrite au paragraphe **II.3.d**) pour caractériser les échantillons cristallins. Ces interactions ne causent donc pas non plus de problème par rapport à la transmittance dans le domaine visible.

- L'origine micro-structurale est liée à la présence de discontinuités et de défauts. Les joints de grains, mais aussi la présence de défauts ou de porosités dans la structure cristalline, peuvent induire des fluctuations de densité ou d'indice de réfraction et perturber la propagation de la lumière. Les modifications de l'indice de réfraction sont ici le facteur clé. Lorsqu'elle traverse un milieu, la lumière moyenne l'indice de réfraction sur une distance égale à sa longueur d'onde  $\lambda$ . Ainsi, s'il y a des variations d'indice sur des longueurs plus petites que  $\lambda$ , mais que globalement, toutes les sections du matériau de longueur  $\lambda$  présentent le même indice moyen, la lumière peut facilement traverser ce matériau. En revanche, si le matériau présente des défauts (par exemple des porosités) de taille voisine de  $\lambda$ , alors la lumière sera fortement diffusée voire absorbée, car elle traversera des sections d'indice 1 (les porosités) et des sections d'indice  $n$  (indice du matériau). Dans notre cas, nous devons donc éviter d'avoir des défauts structuraux ou des porosités dont la taille serait voisine de 400-800 nm, car ils empêcheraient une bonne transmission de la lumière. Les joints de grains ne sont pas nécessairement un problème dans la mesure où leur taille est bien plus petite que 400 nm, à condition que leur densité soit la même dans l'ensemble du matériau. Néanmoins, dans la mesure où nous cherchons à déposer des couches minces, le non-respect de ce critère diminuera la transmittance mais ne la rendra pas nulle.

*Résumé : obtention d'un oxyde transparent conducteur*

Pour obtenir un matériau qui soit un oxyde transparent conducteur, les conditions suivantes doivent être réunies :

- Dans sa structure électronique, il possède une bande partiellement remplie, que ce soit la bande de conduction partiellement remplie d'électrons (conduction type **n**) ou la bande de valence partiellement remplie de trous (conduction type **p**). Bien que l'excitation thermique permette naturellement d'obtenir une telle structure, le dopage s'avère nécessaire pour faciliter cela et obtenir des conductivités importantes.
- Les porteurs de charge doivent être mobiles. Ceci n'est pas nécessairement un problème dans le cas de la conduction de type **n**, mais devient critique dans le cas de la conduction de type **p**.
- Le gap optique doit préférentiellement être supérieur à 3,1 eV afin que le matériau puisse transmettre la lumière sur l'ensemble du spectre visible.
- Toute présence d'atome/ion présentant une orbitale d incomplète doit être évitée pour éviter les transitions d-d.
- Le matériau ne doit pas présenter de discontinuités sur des échelles de longueur au moins égales à 400-800 nm pour éviter les variations d'indice du matériau. Autrement dit le matériau doit être le plus homogène possible avec des discontinuités d'une taille inférieure à 50 nm ( $\approx \lambda/10$ ).

La difficulté pour obtenir un TCO réside dans la nécessité de concilier un gap optique important avec une forte conductivité (un dopage est nécessaire pour obtenir cela), le tout en évitant les orbitales d incomplètes. Cela limite fortement le nombre d'éléments utilisables. Nous verrons à présent que, pour les TCO de type **p**, une condition supplémentaire liée à la mobilité se rajoute, et limite donc d'autant plus le nombre de potentiels candidats.

#### I.1.d) Oxydes transparents conducteurs de type p : un problème de mobilité

Afin d'obtenir un oxyde transparent conducteur de type **p**, les conditions qui doivent être remplies sont, dans leur principe, les mêmes que dans le cas des oxydes transparents conducteurs de type **n** évoquées en partie **I.1.c**). Toutefois, il n'existe à l'heure actuelle pas d'équivalent de l'ITO, du FTO ou de l'oxyde de zinc en type **p**, notamment en ce qui concerne la résistivité, puisque comme évoqué en **I.1.b**), les TCO de type **p** ne descendent pas en dessous de  $10^{-1}$ - $10^{-2}$   $\Omega$ .cm alors que les TCO de type **n** descendent jusqu'à  $10^{-4}$   $\Omega$ .cm. Parmi tous les critères considérés, il s'avère que c'est celui de mobilité qui pose problème : un constat est que les trous dans les matériaux de type **p** tendent à être peu mobiles. Hiroshi Kawazoe et al.[37] proposent une explication et une solution possible à ce problème. Le problème vient de la forte différence entre les niveaux d'énergie des orbitales de valence de l'oxygène (2p) et du métal (variable suivant l'élément considéré). En particulier, l'orbitale de valence de l'oxygène est située à un niveau d'énergie significativement inférieur à celui de l'orbitale de valence du métal. La conséquence est que dans le solide, ces orbitales n'interagissent pas entre elles, et le solide possède un caractère ionique. Globalement, la bande de valence du matériau est donc créée par l'orbitale 2p de l'oxygène, alors que la bande de conduction est créée par des orbitales issues du métal (orbitales s, p ou d suivant l'atome/ion concerné). Or, nous avons vu en partie **I.1.c**) que les trous assurant la conduction sont localisés dans la bande de valence du matériau. Si la bande de valence du matériau est uniquement créée par l'oxygène, comme dans le cas présent, alors il en résulte que les trous sont localisés au niveau de l'oxygène et sont donc très peu mobiles. Quantitativement, cela se traduit par une masse effective très élevée et donc une mobilité moindre[38].

##### *Méthode de modulation chimique de la bande de valence.*

Afin de pallier ce problème, une possibilité est de faire en sorte que la bande de valence soit formée par une interaction entre les orbitales de valence de l'oxygène et du métal, ce qui signifie que la liaison oxygène-métal doit être non pas ionique mais covalente, ce qui revient à dire que l'orbitale de valence du métal (orbitale de type d pour les éléments de transition) doit être située à un niveau d'énergie le plus proche possible de l'orbitale 2p de l'oxygène. Si cette condition est remplie, alors, dans le solide, l'orbitale 2p de l'oxygène et l'orbitale de valence du métal interagissent afin de former la bande de conduction et la bande de valence. Les trous présents dans la bande de valence ne sont alors plus localisés au niveau de l'oxygène mais délocalisés dans le matériau, et sont donc significativement plus mobiles que si l'orbitale de valence est formée par l'oxygène seul. Cette méthode consistant à synthétiser un oxyde volontairement choisi covalent est appelée modulation chimique de la bande de valence par Kawazoe et al. Cette méthode reste d'actualité aujourd'hui puisqu'à ce jour aucun TCO de type **p** sans liaison covalente n'est connu.

La question reste donc de savoir quel atome ou ion peut être utilisé afin d'obtenir des liaisons covalentes tout en satisfaisant l'ensemble des autres critères établis en **I.1.c**), notamment une structure  $d_{10}$  afin d'éviter les transitions d-d dans le matériau et donc la coloration. De par leur structure électronique, les espèces les plus intéressantes s'avèrent être les ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ag}^+$ , dont les orbitales d sont

complètes et de niveau proche de celui de l'orbitale 2p de l'oxygène.  $\text{Sn}^{2+}$  est un autre candidat possible.  $\text{Ni}^{2+}$  est connu depuis 1993 avec les travaux de Sato et al. et a même été le premier TCO de type **p** obtenu[39], mais sa transmittance dans le visible de 40% est trop faible pour le rendre utilisable. Expérimentalement, pendant longtemps, ce sont surtout  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ag}^+$  qui étaient considérés alors que les résultats avec d'autres espèces ne donnaient pas de résultat satisfaisant. Aujourd'hui, les choses ont changé car les TCO basés sur les ions  $\text{Sn}^{2+}$  commencent à émerger dans la littérature.  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ag}^+$  restent toutefois les deux principaux candidats pour le moment. Parmi ceux-ci,  $\text{Cu}^+$  tend à être favorisé puisque le cuivre est un élément plus abondant et moins cher que l'argent. Le cuivre a également l'avantage de ne pas être toxique.

L'oxyde naturel de l'ion  $\text{Cu}^+$  est l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ , qui est un oxyde transparent conducteur de type p. Il ne s'agit pas du seul oxyde contenant l'ion  $\text{Cu}^+$ , puisque des oxydes dérivés mixtes, plus complexes, existent, comme évoqué en partie **I.1.b**), tels que la phase Delafossite ( $\text{MCuO}_2$ , où  $\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Cr}$ ) dont  $\text{AlCuO}_2$  qui en est l'exemple historique[5] et le plus connu, ou la phase SCO ( $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ). Ces phases mixtes peuvent éventuellement être dopées par un 4<sup>ème</sup> élément. La tendance générale est que la phase Delafossite présente de meilleures propriétés électriques, alors que la phase SCO présente de meilleures propriétés optiques avec une bande interdite large de 3,2 eV qui est directe (le passage d'une bande à l'autre se fait sans émission ou absorption de phonon, c'est-à-dire ne libère pas ou ne consomme pas de chaleur), contrairement à la phase Delafossite. La phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , de son côté, présente une bande interdite beaucoup plus étroite (2,1 eV) ce qui aboutit à des propriétés optiques moindres puisqu'une partie du spectre visible est absorbé.

Ainsi, les phases Delafossite et SCO présentent de meilleures performances que la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Toutefois ces phases mixtes présentent l'inconvénient de leur complexité. Alors que les meilleurs TCO de type **n** sont composés d'un oxyde de base relativement simple ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ) et d'un dopant en proportion moindre, ces TCO de type **p** sont composés d'oxydes plus complexes, puisqu'il s'agit d'oxydes mixtes de deux métaux ( $\text{Cu}$  et  $\text{Al/Sr} \dots$ ) auxquels se rajoute parfois un dopant. Les oxydes mixtes sont plus difficiles à obtenir, car d'une part en fonction de la technique utilisée il peut être difficile d'obtenir le ratio souhaité entre les deux métaux, et d'autre part la fenêtre de stabilité thermodynamique peut s'avérer plus étroite, rendant difficile la formation de cette phase, même en disposant des bons ratios atomiques. Ainsi Afzal Khan, dans ses travaux de thèse effectués au LMGP, a synthétisé la phase SCO par MOCVD mais a pour cela dû pratiquer des recuits à 600°C[1], faute de quoi les phases obtenues étaient  $\text{CuO}$  et  $\text{SrCO}_3$  et non  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ . Il se trouve donc que la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  possède l'avantage d'être plus facile à obtenir, ce qui peut s'avérer un avantage technique significatif lorsque vient le moment de passer aux applications. Par exemple, dans les cellules solaires, il est nécessaire d'élaborer plusieurs couches successives. Il est important que l'élaboration d'une couche ne détruise pas les couches précédemment déposées. Les conditions difficiles d'élaboration de la phase  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  utilisées par Afzal Khan[1], notamment les recuits à 600°C, peuvent présenter un danger pour les couches déjà déposées.

L'approche suivie dans le cadre de cette thèse est de partir du matériau de base  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et de voir s'il est possible d'élargir sa bande interdite. À ce stade, il est donc nécessaire de faire le point sur la littérature concernant le  $\text{Cu}_2\text{O}$  en tant qu'oxyde transparent conducteur : quelles sont les techniques utilisées pour le synthétiser et quelles sont les performances associées à chacune d'entre elle ? La CVD en fait-elle partie et si oui, comment la situer par rapport aux autres techniques (avantages, inconvénients) ? Une fois son élaboration maîtrisée, comment faire pour élargir sa bande interdite ? La prochaine partie, après une présentation générale de cet oxyde et de ses applications potentielles, aura pour objectif de répondre à ces questions.

## I.2) L'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$

### I.2.a) Présentation générale



Figure I.9 : Oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous forme de cuprite naturelle (gauche), de poudre (milieu) et représentation de sa maille cristalline (rouge : oxygène et rose : cuivre)

L'oxyde cuivreux, de formule  $\text{Cu}_2\text{O}$ , est un composé de couleur rouge-brun. S'il peut être préparé par synthèse, le plus souvent par oxydation du cuivre métallique (du moins lorsque le but est de l'obtenir sous forme de matériau massif, et non pas de couches minces), il existe naturellement sous forme de minéral : la cuprite. Ses propriétés physiques et cristallographiques sont résumées dans le *Tableau I.3*.

Tableau I.3 : Propriétés physiques et cristallographiques de l'oxyde cuivreux

Propriété	Valeur
Formule	$\text{Cu}_2\text{O}$
Apparence	Solide rouge-brun
Masse molaire	$143,09 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique	$6,0 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion	$1232 \text{ }^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$1800 \text{ }^\circ\text{C}$
Largeur de bande interdite	$2,137 \text{ eV}$
Structure cristalline	Cubique (oxygène en cubique centré, cuivre en cubique face centré)
Groupe d'espace	$\text{Pn}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille	$4,2696 \text{ \AA}$
Toxicité	Nocif par inhalation et par ingestion, dangereux pour l'environnement

De par sa coloration, l'oxyde cuivreux trouve des applications en tant que pigment pour le verre, les céramiques et les émaux. Des applications en tant que catalyseur, antimicrobien, fongicide et antifoulings sont également connues. En parallèle, l'oxyde cuivreux possède également des propriétés

semi-conductrices de type **p** connues depuis les années 1917 grâce aux travaux de Earle Hesse Kennard[40]. Il s'agit du premier oxyde connu possédant des propriétés semi-conductrices. Il a trouvé des applications dès 1926 grâce aux travaux de L. O. Grondahl[41], qui l'utilisait pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu. En particulier, l'oxyde cuivreux a été connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur avant le silicium, qui lui a commencé à être utilisé vers la fin des années 40.

Sa bande interdite large de 2,137 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune). Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne l'oxyde massif et pur, de plus pour les couches minces c'est bien souvent le gap optique qui est considéré et non la bande interdite. La lumière de longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, ainsi le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible, combinée à ses propriétés semi-conductrices, font de l'oxyde cuivreux un candidat comme oxyde transparent conducteur de type **p**. En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative. Les applications visées sont principalement le photovoltaïque[42–61] et l'électronique transparente[62–75], avec soit le développement de transistors soit la réalisation de jonctions **p-n** transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.

La *Figure 1.10* montre l'évolution du nombre de publications liés à l'utilisation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans les transistors et dans le photovoltaïque. Il apparaît que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été utilisé dans les cellules solaires dès 1979, soit bien avant qu'il soit connu en tant que TCO. Cela vient du fait qu'il a longtemps été utilisé comme absorbeur dans les cellules solaires, et dans ce cas de figure la transparence n'est donc pas recherchée, bien au contraire. Aujourd'hui, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est toujours étudié en tant qu'absorbeur, ce qui signifie que seule une partie des publications concernant le  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans les cellules solaires s'intéressent à sa transparence. Par rapport à l'application dans les transistors, en revanche, il n'y a pas cette ambiguïté, puisqu'ici la fabrication d'un transistor transparent est le principal objectif. Malgré tout, les publications les plus anciennes à ce sujet (avant les années 2000) ne mentionnent pas la transparence des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , du fait que la transmittance élevée de telles couches dans le visible n'avait pas encore été découvertes. À partir des années 2000, une croissance exponentielle de la recherche sur le  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans les transistors est à noter. Cela s'observe quelle que soit l'application visée. En particulier, il y a eu plus de recherches depuis l'année 2011 (incluse) que jusqu'à l'année 2010 (incluse). Cela montre que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  suscite aujourd'hui un grand intérêt d'une part, et que cet intérêt est un phénomène récent d'autre part.

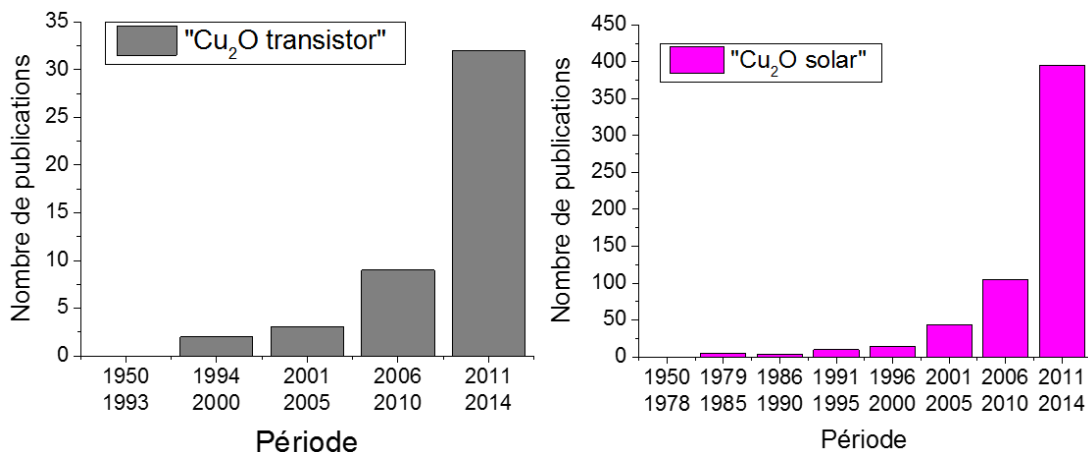


Figure 1.10 : Nombre de publications trouvées en recherchant " $\text{Cu}_2\text{O}$  transistor" (gris) et " $\text{Cu}_2\text{O}$  solar" (mauve) sur le site Web of Science, en fonction de la période.



### I.2.b) Techniques d'élaboration

Les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  peuvent être élaborées via des techniques très diverses : **dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**[44,47,76–88,17,89–97] (incluant l'Atomic Layer Deposition), électrodéposition[70,98–120], dépôt par bain chimique[121–124], oxydation du cuivre métallique[125–135], ablation laser[136–141] et pulvérisation cathodique[66,142–148].

Le dépôt chimique en phase vapeur est une méthode très utilisée, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il permet d'obtenir des croissances rapides pour des coûts moindres. Toutefois, la pureté des couches est également moindre et, selon l'équipement utilisé, des problèmes d'homogénéité des couches sont possibles.

L'électrodéposition est très utilisée également. Méthode physico-chimique, ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température et de donner des couches plus homogènes que le dépôt chimique en phase vapeur. Son principal défaut est que le substrat doit nécessairement être conducteur pour que le dépôt soit possible.

La méthode du bain chimique est la plus rare. Elle est relativement semblable au dépôt chimique en phase vapeur si ce n'est que la réaction de dépôt se fait en phase liquide et non en phase vapeur. Cette méthode permet de déposer des films homogènes sans recourir à un équipement onéreux et à basse température, le tout de manière reproductible, mais à condition qu'il existe une réaction permettant de déposer le matériau souhaité, sur le substrat souhaité, et dans les conditions voulues. Cette méthode présente le défaut de produire une grande quantité de déchets.

Une autre méthode consiste à oxyder le cuivre métallique en  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Elle dépend donc fortement de la couche initiale de cuivre métallique. Aussi, soit l'échantillon de cuivre est particulièrement épais et seule la surface est oxydée, et donc le substrat est le cuivre métallique, soit la couche initiale de cuivre est une couche mince qui doit donc être préalablement obtenue via une autre méthode qui, dans la plupart des cas, peut être adaptée pour déposer directement  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Cette méthode existe mais est assez spécifique.

Il apparaît que les méthodes chimiques sont plus fréquentes, à l'exception du dépôt par bain chimique qui est rare, tandis que les méthodes purement physiques (pulvérisation cathodique et ablation laser) sont moins utilisées. Ceci peut s'expliquer par le coût plus élevé de ces méthodes. Dans la mesure où  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un oxyde simple, il est plus intéressant d'essayer de l'obtenir avec des méthodes moins onéreuses, notamment pour les applications dans les cellules solaires, les méthodes physiques étant plus adaptées pour des composés complexes impossibles ou très difficiles à obtenir via d'autres méthodes. Nous mentionnerons tout de même le fait que les premières couches minces transparentes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  connues (ou tout du moins les premières à être explicitement décrites comme telles) ont été obtenues via une méthode physique[18].

### I.2.c) Propriétés électriques et optiques des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}$

Les propriétés fonctionnelles des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dépendent fortement de la technique utilisée pour les obtenir. Ainsi que nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, la tendance générale est que les techniques physiques conduisent aux meilleures performances mais à des coûts élevés, à l'inverse des méthodes chimiques.

*Couches minces de Cu<sub>2</sub>O obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)*

Typiquement, les valeurs de résistivités des couches de Cu<sub>2</sub>O obtenues par CVD sont très variables, allant de 10<sup>2</sup> à 10<sup>6</sup> Ω.cm, sans traitement ultérieur des couches[44,47,76–81,83–88,17,89–94]. Ces valeurs sont très élevées et largement supérieures aux valeurs de 10<sup>-4</sup> Ω.cm des TCO de type **n**. Toutefois, pour les travaux plus récents, les valeurs se situent plutôt aux alentours de 10<sup>2</sup> à 10<sup>4</sup> Ω.cm.

En 2013, Gupta et al.[47] ont déposé des couches de Cu<sub>2</sub>O sur silicium à partir de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate) de cuivre (II) ou Cu(TMHD)<sub>2</sub> (précurseur présenté en section **III.1**). Le substrat était chauffé à 750°C et la pression de 8,1.10<sup>-1</sup> Torr. Une assistance UV était utilisée, mais celle-ci était systématiquement active et les raisons de son utilisation ainsi que ses éventuels effets ne sont pas indiqués. La durée de dépôt était de 1 heure. Il est apparu que les couches n'étaient pas continues et s'organisaient en îlots de diamètre compris entre 100 et 220 nm et des épaisseurs du même ordre de grandeur. Les résistances des couches ne sont pas mentionnées.

La même année, Goel et al.[76] ont obtenu des couches de Cu<sub>2</sub>O en évaporant un mélange d'acétylacétonate de cuivre (II) ou Cu(acac)<sub>2</sub> (précurseur présenté en section **III.1**), et de carbone. Ce mélange permet de réduire la température de décomposition du Cu(acac)<sub>2</sub> à 140°C au lieu de 260°C. Sa décomposition lui permet de se retrouver en phase vapeur, et le mélange gazeux ainsi obtenu est envoyé dans un réacteur où des substrats de silicium et de verre sont placés. La durée de déposition est de 6 heures. Ces travaux ont permis de déposer du Cu<sub>2</sub>O pur à 195°C, un mélange Cu<sub>2</sub>O/CuO à 285°C et du CuO pur à 428°C. Les couches de Cu<sub>2</sub>O ont la particularité de présenter une morphologie cubique. Elles ont une résistivité de 1,83.10<sup>2</sup> Ω.cm, un gap optique de 2,3 eV et une transmittance moyenne de 40% sur l'intervalle 350-800 nm. L'épaisseur des couches n'est pas précisée, mais il est indiqué que les cubes ont une taille typique d'environ 800 nm, ce qui indique que l'épaisseur de la couche est au minimum de l'ordre du micron.

En 2012, Eiserman et al.[77], en utilisant le même précurseur (mais sans le mélanger au carbone), ont obtenu des couches de Cu<sub>2</sub>O à 400°C sur des substrats de MgO. L'intervalle de température était de 375-500°C sans que de grands changements soient visibles à l'intérieur de celui-ci. En dehors de cet intervalle, aucun dépôt n'a été observé. Les couches se déposent à une vitesse de 25±5 nm/h et ont des résistivités de 100 à 250 Ω.cm. Leur transmittance n'est toutefois pas mentionnée. Il a également été mis en évidence qu'une variation du flux d'oxygène, utilisé comme précurseur, pouvait permettre de passer de la phase Cu<sub>2</sub>O à la phase CuO.

En 2010, Jeong et al.[79], toujours en utilisant la même technique, mais avec de l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre (II) ou Cu(HF<sub>3</sub>acac)<sub>2</sub>, et un mélange O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O comme précurseur d'oxygène, ont obtenu à 400°C des couches de Cu<sub>2</sub>O sur substrats de ZnO initialement obtenus par pulvérisation cathodique par magnétron. Les couches de Cu<sub>2</sub>O croissent à une vitesse d'environ 520 nm/h. Elles présentent un gap optique compris entre 2,0 et 2,2 eV et une résistivité comprise entre 100 et 1000 Ω.cm. Ils ont la particularité d'avoir une mobilité élevée de 30 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, alors que les autres travaux présentent des mobilités comprises entre 1 et 10 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

Le *Tableau I.4* résume ces résultats. Nous nous sommes ici restreints aux sources récentes. Les sources plus anciennes donnent des résultats moins intéressants. Par ailleurs, il existe des sources qui parlent de couches de Cu<sub>2</sub>O obtenues par MOCVD mais les incorporent directement dans des dispositifs tels que des cellules solaires ou des transistors sans évoquer leurs propriétés. Ces travaux ne sont pas détaillés ici.

Il apparaît dans ces travaux que la résistivité ne descend jamais en-dessous de 100  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Il existe une stagnation concernant la CVD sans traitement ultérieur, puisque de telles valeurs étaient déjà atteintes en 1998 avec les travaux de Kosugi et al.[89]. Nous retiendrons de ces travaux que la durée de dépôt est très variable (s'étalant d'environ une demi-heure à 6 heures), de même que le substrat et la température de dépôt. Cela aboutit à des vitesses de dépôt très différentes mais restant de l'ordre de 100 nm/h, avec toutefois un minimum à 25 nm/h et un maximum à 520 nm/h. La résistivité est de l'ordre de 100 à 1000  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Les valeurs indiquées ici concernent les meilleurs résultats des publications respectives. Des valeurs allant jusqu'à  $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$  sont mentionnées. Le gap optique est compris dans l'intervalle 2,0-2,4 eV. La transmittance dans le visible, lorsqu'elle est indiquée, est très faible.

Tableau I.4 : Propriétés de couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues par CVD selon différentes sources récentes.

Groupe	Année	Précurseur	Substrat	Temp. de dépôt	Durée de dépôt	Vitesse de dépôt	Propriétés électriques	Propriétés optiques
				(°C)		(nm/h)		
Gupta et al.	2013	$\text{Cu}(\text{TMHD})_2$	Silicium	750	1 heure	100-200	Non précisé	$E_g = 2,44 \text{ eV}$
Goel et al.	2013	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	Verre	195	6 heures	Non indiquée, estimée à 130-200	$\rho = 183 \Omega\cdot\text{cm}$	$E_g = 2,3 \text{ eV}$ $T\% = 40\%$ (moyenne 350-800 nm)
Eiserman et al.	2012	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{MgO}$ (100)	375	3 heures	25	$\rho = 100\text{-}250 \Omega\cdot\text{cm}$	Non indiqué
Jeong et al.	2010	$\text{Cu}(\text{HFacac})_2$	$\text{ZnO}$	400	28 min	520	$\rho = 2\text{-}3 \cdot 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ $p \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 20\text{-}30 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$E_g = 2,0\text{-}2,2 \text{ eV}$

Mis à part le dépôt chimique en phase vapeur, les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  peuvent être obtenues par électrodéposition (Tableau I.5), bain chimique (Tableau I.6), oxydation du cuivre métallique (Tableau I.7) et pulvérisation cathodique (Tableau I.8). Nous allons voir à présent les résultats obtenus en fonction de chacune de ces méthodes.

### Electrodéposition

L'électrodéposition est une méthode relativement courante. Les durées de dépôt sont très variables (notons que les durées mentionnées dans le Tableau I.5 concernent uniquement la durée du dépôt proprement dit et non pas la durée totale de la manipulation, plus délicate à estimer. Ceci restera valable pour toutes les techniques), s'étalant de quelques minutes à plus d'une heure. Une caractéristique importante est la faible température, étant donné qu'une partie de l'énergie nécessaire est fournie électriquement. De plus l'application d'un potentiel électrique peut faciliter la réaction de dépôt. Les vitesses de dépôt sont plus élevées qu'en CVD, étant de l'ordre de quelques centaines de nm/h et pouvant même dépasser 1000 nm/h. Les propriétés optiques sont très variables, tout comme en CVD, bien qu'elles ne soient souvent pas précisées.

Cette technique présente toutefois un défaut majeur, qui est que le substrat doit nécessairement être conducteur. Il en résulte que les propriétés électriques, à savoir la résistivité, la densité de porteurs et leur mobilité, qui nous intéressent ici, sont très difficiles à évaluer directement. Elles ne sont donc pas mentionnées dans ces travaux et la comparaison avec les valeurs obtenues en CVD n'est donc pas

possible. De plus, l'obligation de déposer sur un substrat conducteur est une contrainte que nous souhaitons éviter.

Tableau I.5 : Propriétés de couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues par électrodéposition selon différentes sources récentes.

Source	Année	Substrat	Durée	Température	Vitesse de dépôt (nm/h)	Propriétés électriques	Propriétés optiques
Laidoudi et al.[99]	2013	FTO sur verre	> 150s (total non précisé)	65°C	< 600-7200	?	$E_g = 2,07-2,49 \text{ eV}$ $T\% : 75\%$
Riveros et al.[100]	2013	FTO sur verre	50 min	30-80°C	490-790	?	$E_g = 2,18-2,25 \text{ eV}$ $T\% : <40\%$
No et al.[102]	2012	ITO sur verre	5-15 min	75°C	400-1200	?	?
Zhang et al.[103]	2012	ITO sur verre	10 min	25°C puis recuit 400°C	?	?	?
Liang et al.[105]	2010	Acier inoxydable	60-100 min	60°C	1368-7970	?	?

### Bain chimique

Le bain chimique est une méthode rarement utilisée pour obtenir des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Tableau I.6). Cette méthode permet des vitesses de dépôt plus élevées que la CVD à des températures moindres, mais donne des résistivités plus élevées. Les propriétés optiques sont similaires, et il est théoriquement possible de déposer sur n'importe quel substrat.

Tableau I.6 : Propriétés de couches minces obtenues par bain chimique selon différentes sources récentes.

Source	Année	Substrat	Durée	Température	Vitesse de dépôt (nm/h)	Propriétés électriques	Propriétés optiques
Ahirrao et al.[121]	2011	Verre Corning	5H	?	> 60	$\rho = 1200 \Omega.\text{cm}$	$E_g = 2,44 \text{ eV}$
Muhibbullah et al.[123]	2010	ITO sur verre	20min – 3H	70-80°C	15000 si 30 min, beaucoup plus lent au-delà	?	?
Nair et al.[124]	1999	Verre	20 min	Ambiante	1350	$\rho = 2000 \Omega.\text{cm}$	$E_g = 2,1 \text{ eV}$

### Oxydation du cuivre métallique

L'oxydation du cuivre métallique donne des résultats mitigés. Celle-ci peut être faite soit thermiquement, soit par plasma. Le problème est qu'il est nécessaire d'obtenir préalablement la couche de cuivre, et généralement la durée d'obtention de cette couche n'est pas mentionnée. Celle-ci est mentionnée dans les travaux de Pan et al. [126], ce qui permet d'évaluer la vitesse de "dépôt" de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en prenant en compte le temps nécessaire pour obtenir la couche de Cu (déposée par évaporation), et révèle une vitesse de dépôt proche de celle observée en CVD.

Cette méthode peut conduire à de bonnes propriétés électriques, avec des résistivités variant entre 10 et 66  $\Omega.\text{cm}$ , c'est-à-dire inférieures à celles obtenues en CVD, mais avec parfois une conductivité de type **n**, qui n'est pas recherchée ici. Il semblerait d'après le Tableau I.7 que c'est l'oxydation thermique

qui conduise à cette conductivité de type **n** alors que l'oxydation par plasma conduit à une conductivité de type **p**.

Les propriétés optiques sont similaires aux meilleures obtenues par CVD.

Tableau I.7 : Propriétés de couches minces obtenues par oxydation du Cu métallique selon différentes sources récentes.

Source	Année	Substrat	Durée	Température	Vitesse de croissance	Propriétés électriques	Propriétés optiques
Rajani et al.[125]	2012	Cu obtenu par magnétron sur verre	Durée de croissance de Cu non spécifiée. Oxydation : 10 min	Plasma oxygène 600 W	?	$\rho = 66 \Omega.\text{cm}$ $p = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 0,5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	?
Pan et al.[126]	2011	Cu obtenu par évaporation sur InN ou saphir	80 min	400°C	165 nm/h	$\rho = 21-63 \Omega.\text{cm}$ MAIS conduction type <b>n</b>	?
Ooi et al.[127]	2010	Cu obtenu par pulvérisation DC sur verre	Durée de croissance de Cu non spécifiée. Oxydation : 5-15 min	Plasma oxygène 300 W	?	$\rho = 10 \Omega.\text{cm}$ $p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$E_g = 2,45 \text{ eV}$
Akkari et al.[128]	2010	Cu obtenu par évaporation sur verre	Durée de croissance de Cu non spécifiée. Recuit 2H.	185°C	?	Conductivité parfois de type <b>n</b>	$E_g = 2,5 \text{ eV}$

### Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (Tableau I.8) est la principale méthode physique utilisée pour obtenir les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Elle donne généralement des résultats assez comparables aux meilleurs résultats obtenus en CVD, avec des résistivités de quelques  $100 \Omega.\text{cm}$  et des gaps optiques variables, entre 2,0 et 2,6 eV.

Cette méthode se distingue par des vitesses de dépôt plus élevées et donc des durées plus courtes.

Les résultats de Lu et al.[147] se distinguent des autres, toute méthode de dépôt confondue, par la faible résistivité des couches obtenues. En effet, des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  présentant une résistivité de  $1,76 \Omega.\text{cm}$  pour un gap optique de 2,01 eV, c'est-à-dire une résistivité plus faible de deux ordres de grandeurs que celle obtenue par CVD, ont été obtenues par pulvérisation cathodique par magnétron. Il s'agit de la résistivité la plus faible observée pour des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  non dopées. Toutefois, les propriétés optiques sont moindres, car le gap optique est de 2,01 eV contre environ 2,4 pour la majorité des travaux.

Plus récemment, Hari Prasad Reddy et al.[144] obtiennent des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  présentant des résistivités de  $10 \Omega.\text{cm}$ , c'est-à-dire également une faible résistivité pour du  $\text{Cu}_2\text{O}$ , avec une chute de gap optique moindre puisqu'il est ici de 2,36 eV. Toutefois, la vitesse de dépôt est plus faible que pour les autres références de dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par pulvérisation cathodique, se rapprochant des valeurs de la CVD.

Tableau I.8 : Propriétés de couches minces obtenues par pulvérisation cathodique selon différentes sources récentes.

Source	Année	Substrat	Type de pulvérisation cathodique	Durée du dépôt	Vitesse de dépôt (nm/h)	Propriétés électriques	Propriétés optiques
Wang et al.[143]	2014	Verre	Magnétron	Quelques minutes	4200-4800	?	?
Wang et al.[142]	2014	Verre	Magnétron	?	?	$\rho = 490 \Omega \cdot \text{cm}$	$E_g = 2,38 \text{ eV}$
Hari Prasad Reddy et al.[144]	2012	Verre	Magnétron	60 min	372-606	$\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$	$E_g = 2,36 \text{ eV}$
Li et al.[145]	2011	Si(100) et verre Corning	RF à température ambiante	2-6 min	1200	$\rho = 10^2\text{-}10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ $\mu = 1\text{-}10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_g = 2,0\text{-}2,6 \text{ eV}$
Wong et al.[146]	2010	ZnO:Ga	Magnétron	?	?	$\rho = 380 \Omega \cdot \text{cm}$ $p = 2,63 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 0,62 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_g = 2,52 \text{ eV}$
Lu et al.[147]	2009	Verre Corning	Magnétron	?	2160-5400	$\rho = 1,76 \Omega \cdot \text{cm}$ $p = 10^{17}\text{-}10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_g = 2,01 \text{ eV}$

Pour résumer, en comparaison de la CVD, les autres techniques présentent les avantages et inconvénients suivants :

- L'électrodéposition est plus rapide et les températures de dépôt moindres, mais nécessite de déposer sur un substrat conducteur, limitant le choix de celui-ci et rendant les caractérisations électriques délicates.
- Le bain chimique est plus rapide, mais conduit à des résistivités plus élevées.
- L'oxydation du cuivre métallique nécessite de préalablement déposer une couche de cuivre, par une méthode qui pourrait être adaptée pour déposer  $\text{Cu}_2\text{O}$  directement. Cette méthode conduit à de bonnes propriétés électriques mais avec le risque d'obtenir une conduction de type **n**.
- La pulvérisation cathodique conduit à des propriétés similaires voire supérieures à la CVD avec des temps de dépôt moindre. Toutefois, en considérant l'ensemble du processus, le coût de la pulvérisation cathodique s'avère être plus élevé que la CVD. Cette méthode est, à l'heure actuelle, celle qui a conduit aux meilleurs résultats en termes de résistivité, mais au prix d'un gap optique plus faible.

Ainsi, la CVD s'avère un compromis intéressant entre le coût, la flexibilité (possibilité de déposer directement sur un grand nombre de substrats), et les propriétés électriques et optiques des couches obtenues. Dans le cadre d'une application industrielle à grande échelle, le coût de la CVD s'avère être un atout majeur. Son principal concurrent est la pulvérisation cathodique par magnétron qui est très intéressante par rapport aux vitesses de dépôt obtenues et aux propriétés des couches obtenues, qui lui permet de rester compétitive en dépit d'un coût plus important.

### I.2.d) Dopage des couches de Cu<sub>2</sub>O

Le dopage consiste à introduire un élément supplémentaire dans la couche à faible concentration (typiquement, 3% ou moins). Cet élément a pour but de rajouter des niveaux d'énergie dans le matériau qui, à leur tour, peuvent en s'ionisant introduire des électrons dans la bande de conduction ou des trous dans la bande de valence, et donc augmenter la densité de porteurs de charges de celui-ci, et par suite diminuer la résistivité (cf. paragraphe I.1.c)). Le dopage peut également exercer une influence sur les propriétés optiques en rendant le gap optique plus faible par effet de renormalisation ou bien en augmentant celui-ci par effet Moss-Burstein, néanmoins dans la plupart des cas ces deux effets se compensent. Parfois, la présence d'un dopant peut induire des distorsions dans la maille cristallographique qui peuvent en retour provoquer une modification de la largeur de bande interdite, et donc du gap optique.

Dans notre cas, nous souhaitons élargir la bande interdite optique du Cu<sub>2</sub>O tout en conservant une bonne conduction de type **p**. Cela implique que le dopant choisi doit introduire des accepteurs, le plus proche possible du sommet de la bande de valence, afin qu'ils s'ionisent facilement et donc introduisent un grand nombre de trous dans la bande de valence. Par ailleurs, afin d'élargir le gap optique, l'effet Moss-Burstein pourrait ici s'avérer utile, ce qui implique des taux de dopage élevés. Par ailleurs, le dopant ne doit pas introduire de niveaux profonds qui pourraient conduire à davantage d'absorption de la lumière dans le domaine visible.

La principale question est alors celle du choix du dopant. Des couches de Cu<sub>2</sub>O dopées **p** existent dans la littérature avec les dopants suivants : azote [149–152], zinc[153], manganèse[75,154], nickel[155] et chlore[156]. Les résultats sont présentés dans le *Tableau I.9*.

*Tableau I.9 : Propriétés de couches minces de Cu<sub>2</sub>O dopées avec différents éléments.*

Groupe	Année	Technique de dépôt	Dopant	Raison du choix de dopant	Propriétés électriques	Propriétés optiques	Effet du dopant
Zang et al.[149]	2013	Oxydation Cu par plasma à 500°C	N (substitution de l'oxygène)	Non indiqué	$\rho = 780 \Omega \cdot \text{cm}$ $p = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_g = 2,42 \text{ eV}$	Augmentation de <b>p</b> et $E_g$
Li et al.[150]	2012	Magnétron	N	?	$p = 3,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	?	Forte augmentation de <b>p</b> ( $10^{16} \rightarrow 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )
Nakano et al.[151]	2009	Magnétron	N (3%)	Résultats du même groupe sur le dopage de TiO <sub>2</sub> + Abondance et faible coût de l'azote	$p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$E_g = 2,5 \text{ eV}$	Augmentation de $E_g$ ( $2,1 \rightarrow 2,5 \text{ eV}$ )
Ishizuka et al.[152]	2001	Pulvérisation cathodique rf	N	Abondance, faible coût et non-toxicité de l'azote	$\rho = 15,2 \Omega \cdot \text{cm}$ $p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu \approx 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_g \approx 2 \text{ eV}$	Augmentation de <b>p</b> ( $10^{15} \rightarrow 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) Diminution de $\mu$ ( $30 \rightarrow 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Heng et al.[153]	2012	Méthode hydrothermale	Zn <sup>2+</sup>	Calculs ab initio[2,157]	Conduction type <b>p</b>	E <sub>g</sub> = 2,17 eV	Augmentation légère de E <sub>g</sub> (2,10 → 2,17 eV)
Lam et al.[75]	2008	Ablation laser pulsée	Mn (1,5%)	Calculs théoriques prévoyant le ferromagnétisme par dopage au Mn[158,159]	?	E <sub>g</sub> = 2,4 eV	Non précisé
Pan et al.[154]	2005	Magnétron	Mn	Ferromagnétisme	$\rho = 3.10^6 \Omega.cm$	?	Apparition du ferromagnétisme mais résistivité élevée
Kikuchi et al.[155]	2005	Ablation laser pulsée	Ni	Calculs ab initio[157]	$\rho > 100 \Omega.cm$ $p = 1-2.10^{15} cm^{-3}$ $\mu = 3-28 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	?	Chute de mobilité et augmentation de la résistivité
Biccari et al.[156]	2010	Oxydation Cu en présence de MgCl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	Résultats obtenus dans des cellules solaires au Cu <sub>2</sub> O[134]	$\rho = 200 \Omega.cm$ $p = 8,6.10^{13} cm^{-3}$ $\mu = 90 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	?	Augmentation de <b>p</b> d'un ordre de grandeur (10 <sup>12</sup> → 10 <sup>13</sup> cm <sup>-3</sup> )

Parmi les différents dopants testés, l'azote est actuellement celui qui semble donner les meilleurs résultats. Il est supposé se substituer à l'oxygène dans le réseau de Cu<sub>2</sub>O, agissant alors en tant qu'accepteur et pouvant donc augmenter la densité de trous. Des élargissements du gap optique sont également constatés. L'azote a été utilisé une première fois par Ishizuka et al.[152]. Le choix de l'azote s'expliquait par l'abondance, le faible coût et la non-toxicité de cet élément. En 2009, Nakano et al.[151] ont testé ce même dopant. Leur choix était motivé par les mêmes raisons, auxquelles s'ajoutent de bons résultats obtenus par cette équipe en dopant du TiO<sub>2</sub> à l'azote, qui l'ont amenée à tester ce dopage sur le Cu<sub>2</sub>O.

L'effet du zinc sous forme Zn<sup>2+</sup> a été testé par Heng et al.[153]. Le choix s'est basé sur les calculs ab initio de Martinez-Ruiz et al.[157] et Nolan et al.[2]. Les calculs de Martinez-Ruiz et al. prévoyaient un passage à une conduction de type **n** par dopage au zinc et les calculs de Nolan et al. une diminution de la largeur de bande interdite. Rien de tout cela n'a été constaté, puisque l'effet observé est une très légère augmentation du gap optique.

Le manganèse a également été testé. Il s'agit toutefois d'un cas particulier car le but était d'obtenir des couches de Cu<sub>2</sub>O ferromagnétiques. Ceci a bien été observé mais les résistivités étaient très élevées, aussi un tel dopant n'est pas intéressant dans notre cas.

Le nickel a été testé par Kikuchi et al.[155], motivé par les calculs ab initio de Martinez-Ruiz et al.[157], qui prévoyaient une amélioration de la conductivité de type **p** par dopage au nickel. Celle-ci n'a pas été constatée, car le dopage au nickel a abouti à une chute de la mobilité des charges et donc à des résistivités plus élevées.

Enfin, le chlore a été testé par Biccari et al.[156], et a donné des résultats intéressants puisqu'une augmentation de la densité de trous a été constatée. Selon eux, le chlore se positionne en site interstitiel et non en tant que substituant, et agit alors comme un piège à électrons, faisant de lui un accepteur.



Il apparaît que les dopants présentent des résultats divers. La méthode de sélection du dopant la plus courante (lorsqu'elle est mentionnée) consiste à se baser sur des calculs *ab initio*. Ceci a été le cas pour le zinc, le manganèse et le nickel. Nous pouvons noter également une forte tendance à recourir aux méthodes physiques pour élaborer les couches dopées, à l'inverse des couches non dopées : la pulvérisation cathodique par magnétron est ici la méthode la plus fréquente, alors que la CVD est absente.

Afin de choisir le dopant, nous nous sommes basés sur les travaux de M. Nolan et al.[2]. Ces travaux consistent en des calculs *ab-initio* ayant pour but de prévoir l'effet de différents dopants du  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Pour cela, des mailles multiples  $2 \times 2 \times 2$  dans lesquelles un atome dopant a été introduit sont considérées. La Figure I.11 illustre ce dopage en montrant la structure du  $\text{Cu}_2\text{O}$  sans dopage et avec l'exemple du dopage au strontium.

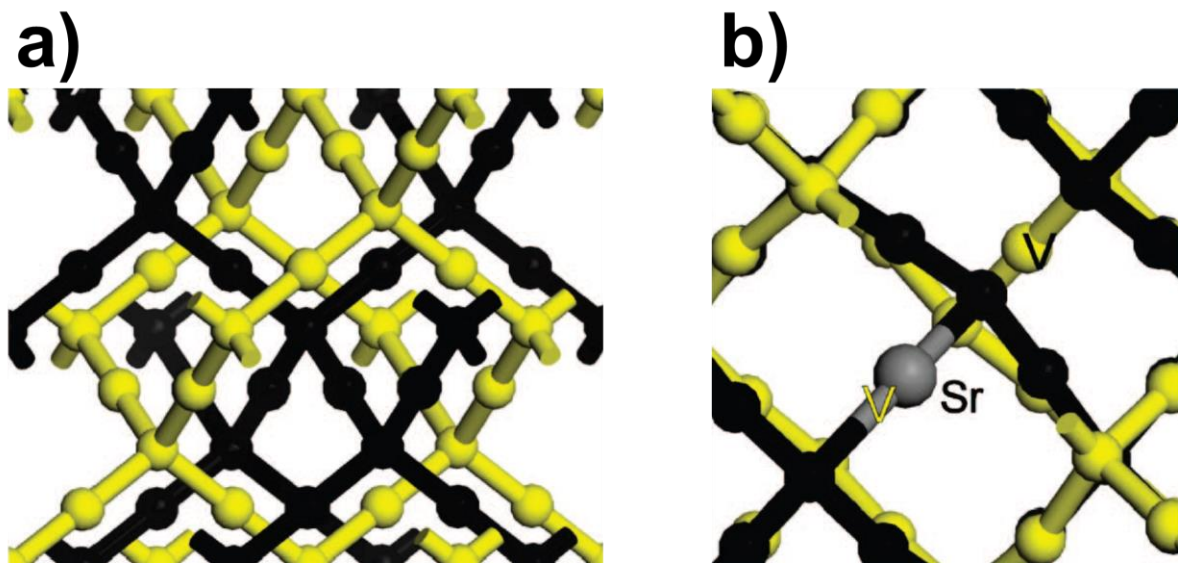


Figure I.11 : Structure du  $\text{Cu}_2\text{O}$  sans dopage (a) et avec dopage au strontium (b). Les réseaux noirs et jaunes correspondent à deux réseaux de  $\text{Cu}_2\text{O}$  interpénétrés. Les V correspondent à des lacunes de cuivre introduites par le dopage au strontium[2].

Pour différents dopants, les données considérées sont leur rayon atomique, la bande interdite de l'oxyde pur correspondant (par exemple pour  $\text{Sn}^{2+}$ , il s'agit de  $\text{SnO}$ ), les énergies de formation des lacunes de cuivre  $E_{n-1}^{\text{vac}}$  et  $E_n^{\text{vac}}$ , et la bande interdite calculée. Les résultats sont présentés dans le Tableau I.10.

D'après ces travaux, un bon dopant doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Être plus pauvre en électrons que le cuivre (+1), c'est-à-dire à l'état d'oxydation +II voire supérieur.
- Être un acide de Lewis fort. Ce critère part du constat que les oxydes d'acide de Lewis fort (exemple  $\text{Na}_2\text{O}$ ) affichent des transparences plus élevées et ont une bande interdite plus large que les oxydes d'acides de Lewis plus faibles (tel que  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Ainsi les ions d'éléments faiblement électronégatifs (tels que  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ ) sont considérés comme de bons candidats.
- Avoir un rayon atomique plus grand que le cuivre (+1), afin d'introduire des distorsions de la maille qui, d'après les calculs, devraient avoir pour conséquence un élargissement de la bande interdite.

Tableau I.10 : Rayon atomique, bande interdite de l'oxyde pur, énergie de formation des (n-1) premières lacunes de cuivre, énergie de formation de la n<sup>ème</sup> lacune de cuivre, et bande interdite calculée pour différents dopant. Gris : Cu<sub>2</sub>O, référence.

Jaune et rouge : dopants réduisant la largeur de bande interdite de Cu<sub>2</sub>O, les éléments en rouge conduisant à la bande interdite la plus étroite. Vert et bleu : dopants élargissant la bande interdite de Cu<sub>2</sub>O, les éléments en bleu conduisant à une largeur maximale. Adapté de Nolan et al.[2].

Dopant	Rayon ionique	Bande interdite de l'oxyde pur	E <sub>n-1</sub> <sup>vac</sup>	E <sub>n</sub> <sup>vac</sup>	Bande interdite calculée (eV)
Cu <sub>2</sub> O	0,93	2,17	0,36	0,24	0,52
Sn <sup>2+</sup>	0,93	3,05	-0,95	0,15	0,63
Zn <sup>2+</sup>	0,40	3,30	-0,78	0,22	0,49
Mg <sup>2+</sup>	0,49	7,80	-0,46	0,26	0,56
Ca <sup>2+</sup>	1,00	7,03	-0,62	0,23	0,63
Sr <sup>2+</sup>	1,16	5,90	-0,65	0,14	0,65
Ba <sup>2+</sup>	1,36	4,10	-0,66	-0,12	0,62
Cd <sup>2+</sup>	0,84	2,35	-0,28	0,18	0,45
Hg <sup>2+</sup>	0,96	2,20	0,06	0,13	0,30
Al <sup>3+</sup>	0,39	8,80	-0,30	0,36	0,36
Ga <sup>3+</sup>	0,47	4,95	-0,08	0,14	0,11
In <sup>3+</sup>	0,79	3,57	0,16	0,29	0,13
La <sup>3+</sup>	1,06	5,40-5,90	-0,76	-0,57	0,67
Ti <sup>4+</sup>	0,61	3,05	0,12	0,42	0,27
Cr <sup>4+</sup>	0,44	3,25	0,22	0,34	0,04
V <sup>4+</sup>	0,36	0,70	-0,02	0,15	0,04
Ce <sup>4+</sup>	0,80	2,40	-1,26	0,51	0,05

Une conséquence est que tous les dopants considérés sont des ions positifs de charge +2 ou supérieure. De ce fait, afin de conserver la neutralité électronique, l'introduction d'un atome dopant de charge +n a pour conséquence la création de n lacunes de cuivre, la quantité d'atomes d'oxygène ne variant pas. Toutefois, il a été considéré que les dopants n'introduisaient qu'une seule charge mobile, quelle que soit leur charge totale. Ceci explique la distinction entre les énergies E<sub>n-1</sub><sup>vac</sup> et E<sub>n</sub><sup>vac</sup>, correspondant respectivement aux énergies de formations des (n-1) premières lacunes de cuivre, et de la n<sup>ème</sup> lacune de cuivre.

La donnée qui nous intéresse le plus est la bande interdite calculée. Les valeurs du *Tableau I.10* peuvent sembler très étranges : par exemple elle est de 0,52 eV pour le Cu<sub>2</sub>O alors que ce matériau a normalement une bande interdite de 2,17 eV. Cela provient du fait qu'il s'agit de valeurs calculées et non expérimentales. Ce qui nous intéresse réellement est la comparaison entre ces valeurs. Des valeurs plus

grandes que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  signifient que le dopant élargit la bande interdite et est potentiellement un bon dopant, tandis que des valeurs plus faibles signifient qu'il la rend plus étroite et est un mauvais dopant.

Le *Tableau I.10* présente pour différents dopants leur rayon atomique, la bande interdite de l'oxyde pur correspondant (par exemple pour  $\text{Sn}^{2+}$ , il s'agit de  $\text{SnO}$ ), les énergies de formation des lacunes de cuivre  $E_{n-1}^{\text{vac}}$  et  $E_n^{\text{vac}}$ , et la bande interdite calculée.

Toutes choses considérées, le meilleur candidat selon ces calculs, en dehors des terres rares, est le strontium sous forme d'ion  $\text{Sr}^{2+}$ . D'autres candidats intéressants sont également des alcalino-terreux, à savoir le calcium sous forme  $\text{Ca}^{2+}$  et le baryum sous forme de  $\text{Ba}^{2+}$ . Ils devraient conduire à des résultats similaires, bien qu'il soit attendu que ce soit le strontium qui conduise à l'élargissement de la bande interdite le plus important. Ces dopants sont également associés à des énergies de formation de lacunes de cuivre faibles, ce qui est intéressant car cela signifie que l'incorporation de ces dopants devrait être facile. À l'inverse, selon ces calculs, un mauvais dopant serait le cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  : sa faible taille devrait conduire à une diminution de la largeur de bande interdite, et non un élargissement. L'effet exact sur la résistivité s'avère difficile à prévoir. Selon M. Nolan, une légère baisse de la résistivité serait possible, mais l'effet principal se situe bel et bien au niveau de la largeur de bande interdite.

L'un des enjeux majeurs des travaux de cette thèse est de confirmer ces simulations par l'expérience. Ainsi, après avoir synthétisé des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  non dopées, nous testerons les dopages au strontium et au calcium afin de confirmer ou infirmer expérimentalement ces résultats.

## Chapitre II : Méthodes expérimentales

## Chapitre II : Méthodes expérimentales

<b>II.1) Dépôt chimique en phase vapeur avec assistance UV.....</b>	<b>49</b>
II.1.a) Introduction .....	49
II.1.b) Généralités sur l'équipement MOCVD utilisé. ....	54
II.1.c) La ligne liquide.....	55
II.1.d) L'évaporateur.....	56
II.1.e) Le réacteur.....	57
II.1.f) Paramètres de dépôt.....	58
Dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ réalisés avec de l'acétylacétonate d'aluminium ou $\text{Al}(\text{acac})_3$ dissous dans le xylène à une concentration de 0,1M.....	58
<b>II.2) Recuits thermiques .....</b>	<b>65</b>
II.2.a) Recuits thermiques dans des fours classiques .....	65
II.2.b) Recuits thermiques avec mesures de résistance in situ .....	66
<b>II.3) Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>67</b>
II.3.a) Microscopie électronique à balayage.....	67
II.3.b) Microscopie électronique à transmission .....	69
II.3.c) Microscopie à force atomique .....	70
II.3.d) Diffraction des rayons X .....	71
Evaluation de la taille des cristallites .....	72
II.3.e) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	72
II.3.f) Spectroscopie Raman.....	73
II.3.g) Spectrométrie photoélectronique X .....	74
II.3.h) Spectroscopie UV-visible-NIR.....	75
II.3.i) Mesures de résistivité 4 pointes.....	76
II.3.j) Mesures d'effet Hall .....	76

L'objet de ce chapitre est de décrire les différentes méthodes expérimentales ayant permis l'élaboration et la caractérisation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , dopées ou non. Ainsi seront successivement décrits l'équipement MOCVD utilisé, puis les dispositifs ayant permis d'effectuer des recuits thermiques, et enfin les différentes méthodes de caractérisation.

### II.1) Dépôt chimique en phase vapeur avec assistance UV.

#### II.1.a) Introduction

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour chemical vapor deposition) est une méthode de dépôt de couches minces par voie chimique permettant de déposer des matériaux très divers : conducteurs, semi-conducteurs, diélectriques, couches minces électro-optiques[160–162]. Cette méthode de dépôt repose sur la réaction chimique entre espèces en phase gazeuse à la surface d'un substrat porté à haute température. Les avantages de cette technique sont des vitesses de dépôt élevées, une bonne conformité, la possibilité de déposer des matériaux sur des grandes surfaces et la possibilité de réaliser des croissances épitaxiales. Ses inconvénients sont la nécessité d'apporter de l'énergie (car le processus est généralement endothermique), l'utilisation de gaz toxiques et/ou corrosifs, et la complexité de la méthode dont les résultats dépendent de nombreux paramètres (température, pression, concentration des précurseurs, flux des gaz, géométrie de la réaction...).

La partie centrale de tout équipement CVD est le réacteur. Il s'agit d'une enceinte dans laquelle un substrat solide ou liquide est préalablement placé et dans lequel sont envoyés des réactifs (appelés précurseurs lorsqu'ils contiennent un élément chimique que nous souhaitons retrouver dans la couche finale) en phase gazeuse et éventuellement (pour ne pas dire quasi-systématiquement) des gaz inertes appelés gaz porteurs. Des réactions chimiques entre ces gaz précurseurs permettent alors le dépôt du matériau sur le substrat. Les précurseurs sont envoyés dans le réacteur tout au long du dépôt. Un système de pompage ou d'extraction permet d'évacuer les précurseurs n'ayant pas réagi ou les sous-produits au fur et à mesure et donc d'assurer un flux gazeux constant.

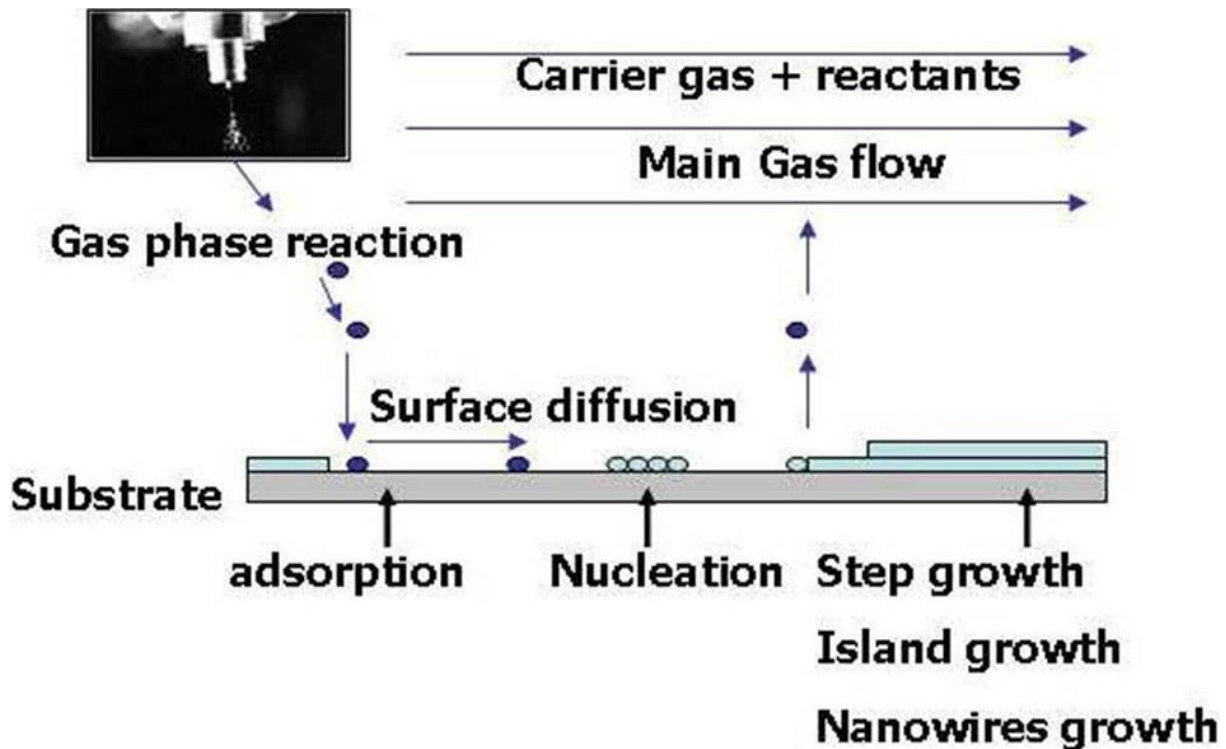


Figure II.1 : Schéma du principe du dépôt chimique en phase vapeur  
Source : site Internet du LMGP

Ce principe de base permet à la CVD de déposer un grand nombre de matériaux différents. Si chaque matériau nécessite des conditions de dépôt particulières, et que chaque équipement CVD possède ses propres caractéristiques, tous sont basés sur ce principe de base qui peut être décomposé en 7 étapes, schématisées dans la *Figure II.1* :

1. **Transport des composés réactifs dans la chambre de dépôt.** Il s'agit d'amener les gaz précurseurs dans le réacteur. Les méthodes utilisées pour y parvenir dépendent de l'état initial de chaque composé (solide, liquide, en solution, ou gazeux). Si le précurseur ne se présente pas en phase gazeuse dans son état initial, il faut préalablement la produire grâce à un évaporateur ou sublimateur. La conception du réacteur et les conditions de température et de pression au sein de celui-ci doivent être telles qu'une fois les précurseurs envoyés dans celui-ci, ils puissent être transportés sans subir une re-condensation ou une décomposition thermique prématurée. Les gaz porteurs aident à la réalisation de cette étape.
2. **Réaction en phase gazeuse : formation de composé intermédiaires.** Il s'agit d'une étape qui peut se produire, mais qui n'apparaît pas systématiquement. Les premières réactions chimiques entre les différents précurseurs se produisent une fois ceux-ci mélangés dans le réacteur. Ils forment des composés intermédiaires qui, par la suite, seront impliqués dans la réaction de dépôt avec le substrat.
3. **Diffusion vers la surface.** Les différents composés (précurseurs intacts, gaz porteurs et composés intermédiaires précédemment formés) doivent diffuser vers le substrat à travers une région nommée couche limite (boundary layer en anglais). Dans cette région d'interface entre un corps et le fluide environnant, la vitesse des gaz décroît pour devenir nulle au niveau de la

surface, et des propriétés particulières en termes de viscosité ou de régime d'écoulement sont observées.

4. **Adsorption des composés sur le substrat.** À la surface du substrat, certaines molécules de précurseurs s'adsorbent sur celui-ci. Par la suite, elles peuvent soit réagir avec le substrat, soit être désorbées avant que cette réaction ait lieu. Indépendamment de cela, les molécules adsorbées peuvent également diffuser le long de la surface avant de réagir ou d'être désorbées.
5. **Réaction au niveau du substrat (nucléation et croissance).** Il s'agit de la réaction de dépôt proprement dit. Les molécules adsorbées réagissent entre elles grâce à l'apport thermique du substrat, formant le matériau déposé. Si le dépôt se fait sur une partie du substrat sur laquelle il n'y a pas encore de dépôt, nous parlons de nucléation. Si le dépôt se fait sur une partie déjà déposée, nous parlons alors de croissance. En fonction des divers paramètres, il est possible d'observer différents modes de croissance (croissance par îlots, croissance couche par couche, croissance d'hétérostructures telles que les nanofils...), et donc d'obtenir des couches possédant des structures et des propriétés diverses.
6. **Désorption des sous-produits gazeux.** En parallèle de la couche déposée, la réaction de dépôt forme des sous-produits, qui peuvent rester adsorbés sur le substrat. Ceux-ci peuvent éventuellement finir par être désorbés, retournant alors dans la phase gazeuse.
7. **Evacuation des sous-produits.** Les sous-produits sont évacués loin du substrat pour permettre à de nouvelles molécules de précurseurs ou de composés intermédiaires de prendre leur place et donc de poursuivre le dépôt. À la suite de cette étape, les sous-produits rejoignent le flux gazeux principal et finissent par être évacués en dehors du réacteur.

En réalité, dans un procédé CVD, toutes les étapes ont lieu simultanément : ainsi il apparaît rapidement un régime stationnaire dans lequel de nouvelles molécules de précurseurs et de composés intermédiaires arrivent sur le substrat avant que tous les sous-produits aient été désorbés et évacués. Nous considérons que l'étape 3 commence lorsque les composés entrent dans la couche limite, et que l'étape 7 se termine lorsque les sous-produits quittent la couche limite. Aussi, les étapes 3 à 7 n'ont lieu que dans la couche limite.

Ainsi que nous l'avons mentionné précédemment, les précurseurs peuvent se présenter dans différents états initiaux : solide, liquide, ou gazeux. Le transport et le contrôle de flux est plus simple dans le cas de précurseur gazeux. Malheureusement, les précurseurs disponibles en état gazeux sont peu nombreux et se limitent aux éléments légers. Une alternative est l'utilisation de précurseurs organométalliques ou métal-organiques. Dans le premier cas, le composé présente une liaison covalente entre le métal et le carbone (exemples : diéthylzinc, triméthylaluminium). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un composé de coordination, dans lequel existe une liaison entre un métal et un élément X (autre que le carbone) tel que l'oxygène, l'azote, ou le soufre. Le concept de chimie de coordination est apparu avec les travaux de A. Werner (prix Nobel Chimie 1913) sur des composés à base de cobalt et d'amine. Ces types de composés peuvent être utilisés comme précurseurs pour la CVD si leur évaporation est cohérente (elle s'effectue entièrement dans une gamme de température étroite) et ne produit pas de résidu non volatil. La chimie de composés métal-organiques s'est beaucoup développée au cours des dernières décennies. La gamme de produits existant qui présentent de telles caractéristiques permet de déposer pratiquement tous les éléments du tableau périodique. Ces types de composés peuvent se présenter en phase liquide ou solide.



Pour les précurseurs qui se trouvent souvent sous forme **liquide**, une possibilité est l'utilisation de bulleurs thermalisés : le liquide est placé dans un récipient hermétique dans lequel circule un gaz porteur qui bulle à travers le liquide. La pression de vapeur créée sera fonction de la pression de vapeur du composé, de la température et du débit de gaz vecteur. Elle peut aussi changer avec le volume de précurseur restant dans le récipient. Une autre possibilité, afin d'envoyer les précurseurs dans l'évaporateur de manière régulière et contrôlée, est l'injection pulsée. Le liquide est placé dans un récipient (tank métallique, tube en verre, ...) connecté à une arrivée de gaz sous pression en amont, et à un injecteur en sortie. L'injecteur est connecté à un évaporateur. Le gaz sous pression pousse le liquide vers l'injecteur, mais celui-ci est muni d'une valve qui ne s'ouvre que sur commande, et le liquide ne peut donc traverser l'injecteur et se rendre dans le réacteur que lorsque cette valve est ouverte. Ainsi l'ouverture de la valve permet d'injecter du liquide dans l'évaporateur dans lequel les conditions de température et de pression doivent permettre son évaporation rapide. Pour assurer une arrivée de précurseur régulière, la valve est ouverte puis fermée à intervalle réguliers, d'où la dénomination "injection pulsée". Le nombre d'ouvertures par seconde ainsi que la durée d'ouverture doivent être ajustés pour contrôler le flux. À titre d'exemple, dans le cadre de cette thèse, la fréquence d'injection était de l'ordre de quelques Hz, la durée d'ouverture de l'ordre de la dizaine de millisecondes ou moins.

Certains précurseurs se trouvent initialement sous forme **solide**. Dans ce cas, il faut les sublimer. Pour cela ils sont placés dans un récipient dans lequel les conditions de température et de pression permettent leur évaporation. La phase gazeuse ainsi formée est transportée vers le réacteur par le pompage de celui-ci et éventuellement l'aide d'un gaz porteur. Une autre option consiste à les dissoudre dans un solvant et les évaporer comme liquide par injection pulsée. Les précurseurs utilisés dans ce travail de thèse correspondent à ce cas de figure.

Pour assurer le transport des précurseurs évaporés, il est nécessaire de chauffer les lignes de transport à une température égale ou légèrement supérieure à celle d'évaporation, de façon à éviter la condensation. L'utilisation des réacteurs à murs thermalisés permet, par rapport aux murs froids (non chauffés) ou murs chauds (chauffés à des températures proches à la température de dépôt), d'éviter la condensation ou réaction incontrôlée de précurseurs et donc d'augmenter l'efficacité de dépôt.

La cinétique du dépôt va être limitée par le mécanisme le plus lent parmi les différentes étapes présentées. D'une part, la cinétique des réactions chimiques est dépendante des pressions partielles des réactants ainsi que de la température du substrat. D'autre part, le transport de masse vers la surface de substrat, est contrôlé par les flux de gaz et surtout les longueurs de diffusion. Dans un processus CVD nous distinguons 4 types de limitations :

- **Régime cinétique (aussi appelée activation thermique ou limitation par la réaction de surface)** : Lorsque l'énergie apportée au système est faible, la réaction de dépôt est très lente. Lorsque nous sommes dans ce cas, modifier la concentration de précurseur n'a pas d'impact. Pour augmenter la vitesse de dépôt, il faut augmenter la température afin d'apporter plus d'énergie au système. Ce régime s'observe à basse température.
- **Régime thermodynamique (aussi appelé limitation par l'apport de masse)** : Dans ce cas, la quantité d'un ou plusieurs précurseur(s) apportée est très faible, au point que la quasi-totalité des précurseurs concernés arrivant en couche limitent réagissent et se déposent. Modifier la température est dans ce cas inutile, puisque l'énergie apportée au système est largement suffisante pour déposer l'ensemble des précurseurs apportés. Pour augmenter la vitesse de dépôt, il est nécessaire d'apporter plus de matière, donc d'augmenter la concentration du/des précurseur(s) concerné(s).

- La diffusion des espèces dans la couche limite (aussi appelée limitation par le transport de masse) :** Dans ce cas, la concentration des espèces à proximité du substrat est saturée. La température est suffisante pour faire réagir rapidement l'ensemble des réactifs à proximité du substrat, au point que les espèces réagissent plus rapidement qu'elles n'arrivent à proximité du substrat. Par ailleurs, la matière est envoyée plus rapidement qu'elle ne diffuse dans la couche limite. Pour ces deux raisons, la vitesse de dépôt n'est limitée ni par l'apport de matière ni par la température, aboutissant à cette saturation. La vitesse de dépôt est contrôlée par la diffusion des espèces dans la couche limite. Dans ce cas de figure, modifier la température n'a qu'un impact limité (beaucoup moins qu'en régime cinétique), et modifier la concentration de précurseur n'a aucun effet. Idéalement, nous cherchons à être dans ce cas de figure car il correspond à des vitesses de dépôt maximales. Le cas de figure idéal correspond au cas où la température et la concentration de précurseur sont les plus faibles possibles permettant d'obtenir ce type de régime.
- Nucléation en phase homogène :** Dans certains cas, si la concentration de précurseur est très importante ou que la quantité d'énergie fournie au système est trop élevée, il se peut que des précurseurs réagissent ailleurs que sur le substrat, voire en dehors de la couche limite. Les précurseurs ayant réagi de la sorte ne sont plus disponibles pour la réaction de dépôt, et si ce phénomène prend une ampleur importante, il peut devenir le facteur limitant la vitesse de dépôt. La solution est de diminuer la concentration de précurseur et/ou la température de dépôt.

La détermination des différents régimes de limitation est établie par l'étude de la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la température (représentation d'Arrhenius) et de la concentration de précurseur (Figure II.2).

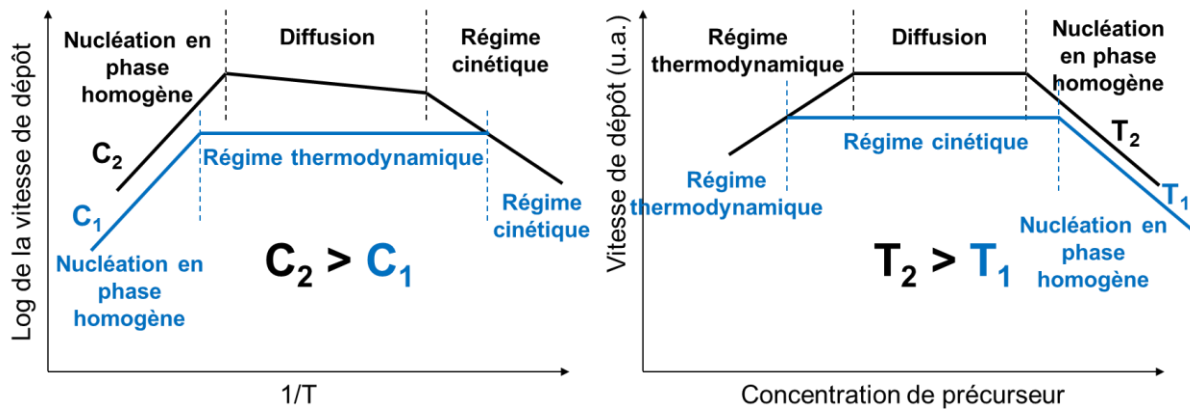


Figure II.2 : Gauche : courbe d'Arrhenius (gauche) montrant l'évolution de la vitesse de dépôt en CVD en fonction de la température, pour deux concentrations de précurseur  $C_1$  et  $C_2$  avec  $C_2 > C_1$ . Droite : courbe montrant l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la concentration de précurseur pour deux températures  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_2 > T_1$ . La limitation cinétique est indiquée dans chacun des cas.

Cette étude permet de modéliser le comportement de la vitesse de réaction en fonction de la température et de la concentration de précurseur, qui dans chaque cas présente trois domaines typiques. Par rapport à la température, le comportement général est le suivant :

- À basse température, la vitesse de dépôt augmente avec la température. Nous sommes donc en **régime cinétique** : la réaction est lente car la température est basse et donc l'énergie est insuffisante pour que la réaction soit complète. Dans la représentation d'Arrhenius affichant le

logarithme de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température, la pente de la courbe est de  $-E_a$ , où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction de dépôt.

- À température moyenne, la vitesse de dépôt varie peu lorsque la température change. Deux cas de figure sont possibles. Soit la concentration de précurseur est saturée et la vitesse de réaction est limitée par la **diffusion des espèces dans la couche limite**. Dans ce cas, la vitesse de réaction continue d'augmenter légèrement avec la concentration température, avec une dépendance en  $T^{3/2}$ . Soit la concentration de précurseur est faible et un **régime thermodynamique** est atteint. Dans ce cas, la vitesse de dépôt ne varie pas en fonction de la température. Lorsque la concentration de précurseur diminue, la vitesse maximale en fonction de la température diminue et la fenêtre de température donnant lieu à un régime thermodynamique s'élargit.
- À haute température, les problèmes de **nucléation en phase homogène** deviennent prépondérants, et la vitesse de dépôt diminue avec la température.

Par rapport à la concentration de précurseur (la tendance est la même pour chaque précurseur pris séparément), le comportement général est le suivant :

- À faible concentration, la vitesse de dépôt est faible et augmente avec la concentration. Cela provient du fait que l'apport de matière est si faible que la quasi-totalité a la possibilité de réagir et de se déposer. Nous sommes donc en **régime thermodynamique**, et la vitesse de dépôt augmente avec la concentration de précurseur.
- À concentration moyenne, la quantité de précurseur apportée est supérieure à la quantité pouvant diffuser dans la couche limite et réagir, de ce fait augmenter davantage cette concentration est sans effet. Plus la température est élevée, plus la vitesse de dépôt maximale augmente, et plus la fenêtre de concentration aboutissant à cette vitesse maximale devient étroite. Nous sommes soit en **régime cinétique**, soit en régime limité par la **diffusion des espèces dans la couche limite**, si la température est élevée.
- À forte concentration de précurseur, les phénomènes de **nucléation en phase gazeuse** deviennent prépondérants et diminuent la vitesse de dépôt.

Dans certains cas, le réacteur CVD peut être complété par une assistance, dont le rôle est de diminuer la température minimale permettant l'obtention du matériau. Les techniques d'assistance (laser, UV, plasma) sont utilisées soit en complément du chauffage, soit pour modifier la chimie de dépôt afin de faire apparaître ou disparaître certaines phases et modifier l'énergie d'activation propres aux réactions chimiques.

### II.1.b) Généralités sur l'équipement MOCVD utilisé.

L'équipement utilisé au cours de ces expérimentations est un équipement MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) qui utilise un système d'évaporation pour liquides.

Il s'agit d'un équipement construit par le LMGP, mais qui n'avait jamais été utilisé auparavant. La *Figure II.3* montre une photographie et un schéma de l'appareil. Ses particularités, qui seront détaillées dans le descriptif, sont les suivantes :

- Un système de double injection Kemstream.
- Il s'agit un réacteur à murs froids : seul le porte-substrat et la douchette sont chauffés dans le réacteur.
- Il est possible de faire tourner le porte-substrat afin d'obtenir une meilleure homogénéité.
- Il dispose d'une assistance UV grâce à une lampe UV (172 nm) pouvant être allumée pendant le dépôt.

L'équipement peut être décomposé en trois parties distinctes : la ligne liquide, l'évaporateur et le réacteur.

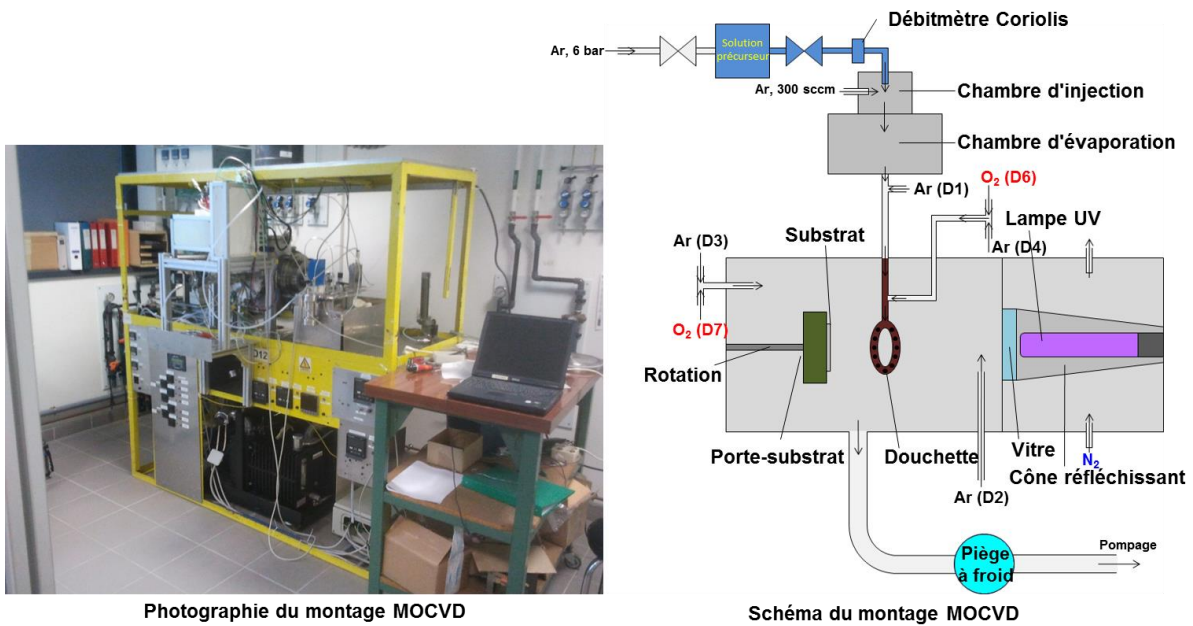


Figure II.3 : Equipement MOCVD utilisé pour ce travail de thèse. À gauche une photographie de l'ensemble, à droite un schéma de fonctionnement avec les principaux éléments.

### II.1.c) La ligne liquide

La ligne liquide permet de pressuriser la **solution liquide** et de l'envoyer à travers un **débitmètre massique** vers l'**évaporateur**.

La solution précurseur contient les composés des cations métalliques qui seront déposés sur le substrat. Elle est préparée dans une fiole jaugée de manière classique avant le dépôt, et mise sous agitation jusqu'à son utilisation. La concentration et les conditions de manipulation dépendent du précurseur et du solvant utilisés. De façon générale, la solution précurseur doit être préparée juste avant le dépôt. En pratique, les précurseurs utilisés dans le cadre de ces expérimentations sont relativement stables en présence d'air à température ambiante, et les solutions précurseur peuvent donc être conservées plusieurs jours sans risque de dégradation.

Lors du dépôt, la solution précurseur est placée dans un tank métallique, qui est relié en sortie à l'évaporateur. L'entrée du tank est reliée à une arrivée d'argon sous pression pouvant être ajustée (la valeur choisie est de 6 bar pour l'ensemble des dépôts), permettant de pousser la solution précurseur vers l'évaporateur. L'appareil dispose d'un débitmètre gazeux lui permettant de connaître le flux gazeux

d'argon, et d'un débitmètre de Coriolis (débitmètre capable de mesurer le flux massique d'un liquide le traversant en exploitant la force de Coriolis) lui permettant de connaître le flux de solution précurseur.

Les précurseurs utilisés seront présentés au fur et à mesure de leur première utilisation.

#### II.1.d) L'évaporateur

L'évaporateur est la zone dans laquelle la solution précurseur est évaporée. Sa fonction est de transformer la solution, formée par le précurseur et le solvant, en une phase gazeuse pouvant être envoyée dans le réacteur. Il s'agit d'un appareil de type Vapbox 1500 construit par la société KEMSTREAM. Il est entièrement contrôlé par le logiciel VapSoft, un logiciel propriétaire développé par la même société spécialement conçu pour cet appareil.

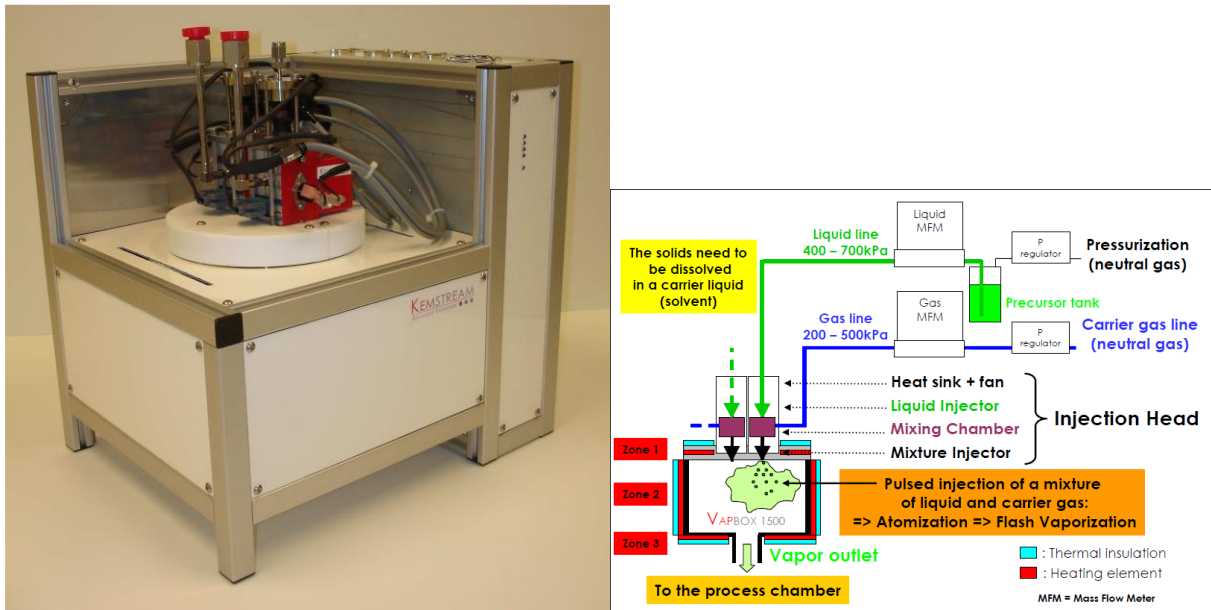


Figure II.4 : Présentation du système d'évaporation utilisé, Vapbox1500 : à gauche, photographie et, à droite, schéma de principe. Source : fiche technique du fabricant KEMSTREAM.

Cet évaporateur est composé d'un double injecteur et de la chambre d'évaporation. Le double injecteur, constitué d'une part de l'injection de la solution précurseur et d'autre part de l'injection d'argon ou gaz neutre, envoie régulièrement un peu de solution précurseur et d'argon dans la chambre d'évaporation, où l'ensemble est évaporé. Pour cela, les injecteurs sont périodiquement ouverts durant le dépôt, au rythme de quelques millisecondes d'ouverture plusieurs fois par seconde. Le choix de la fréquence d'ouverture pour l'injection de solution précurseur est libre, et la fréquence d'injection d'argon doit être un multiple de la première. Le débit peut être réglé, soit en définissant manuellement la durée d'ouverture des injecteurs, soit en définissant le débit souhaité, auquel cas l'appareil adapte lui-même le temps d'ouverture en fonction du débit réel mesuré par les débitmètres placés sur la ligne liquide. Cet évaporateur permet de déposer 35 ml de solution précurseur en 1 heure, avec un débit de 0,5 grammes par minute pour la solution précurseur, et de 300 sccm pour l'argon.

Typiquement, la durée d'ouverture est de 3,7 ms pour l'injection d'argon et de 1,4 ms pour l'injection de solution précurseur, avec une fréquence de 5 Hz (rarement 3 Hz ou 10 Hz). Lorsqu'il y a une variation de débit, le temps d'ouverture est automatiquement adapté pour garder un débit constant. En cela réside l'intérêt des débitmètres puisque cela permet au système d'ajuster automatiquement la durée d'ouverture. Ce débit constant et connu constitue un avantage par rapport aux équipements CVD ne disposant pas de

débitmètre, pour lesquels le débit peut s'avérer très variable et mal connu. La reproductibilité et le contrôle des résultats s'en trouvent améliorés. L'évaporateur dispose de 3 zones de chauffe et est relié à une ligne chaude qui assure le transfert des précurseurs vers le réacteur. Pendant le dépôt, l'évaporateur est chauffé à 225°C et la pression dans la chambre d'évaporation est de l'ordre de la dizaine de Torr, assurant une évaporation rapide des gouttes de solution précurseur injectées. De plus, la température n'est pas suffisante pour que le précurseur puisse réagir. La ligne chaude est également chauffée à 225°C. En plus des gaz issus de l'évaporateur, il est possible d'y introduire directement d'autres gaz, en l'occurrence de l'argon et éventuellement de l'oxygène. Ceci n'est toutefois pas utilisé : d'autres flux gazeux sont effectivement introduits durant le dépôt mais ceux-ci sont envoyés directement dans le réacteur. Il avait été tenté d'introduire de l'argon dans la ligne chaude mais cela n'a pas donné de différence significative, le simple pompage suffit à amener les précurseurs dans le réacteur.

#### II.1.e) Le réacteur

Le réacteur constitue la partie centrale de l'équipement, la solution précurseur et l'évaporateur n'étant là que pour alimenter le réacteur en réactifs et gaz porteurs. Il s'agit de la zone dans laquelle est placé le substrat (silicium, Si/SiO<sub>2</sub> ou verre) et où le dépôt proprement dit a lieu. À l'entrée de cette chambre se trouve la ligne chaude, qui se prolonge dans le réacteur sous forme de douchette, tuyau métallique de forme torique, régulièrement percé de trous et placé en face du porte-substrat. À la sortie du réacteur se trouve une pompe et un système de contrôle de pression qui permet d'ajuster l'ouverture des vannes de la pompe afin de maintenir la pression dans le réacteur à la valeur souhaitée.

Dans le réacteur, les températures contrôlées sont celles de la douchette et celle du porte-substrat. Il est à noter que la température des parois n'est pas contrôlée, celles-ci sont donc froides. Il est possible d'envoyer des gaz (argon et oxygène) directement dans le réacteur. Tous les gaz envoyés, le solvant et le précurseur se rencontrent dans le réacteur, arrivent jusqu'au substrat, et les 7 étapes schématisées sur la *Figure II.1* peuvent alors avoir lieu.

Tous les produits non consommés et sous-produits sont aspirés par la pompe située à la sortie de cette chambre. Pour éviter que les solvants, précurseurs ou sous-produits se retrouvent dans la pompe, un piège à froid est utilisé pour liquéfier ces vapeurs et donc éviter qu'elles ne se retrouvent dans la pompe. Le froid est maintenu par la présence d'azote liquide durant le dépôt. Lorsqu'il se réchauffe, il est essentiel que la pompe ait été fermée afin que les produits ne soient pas évaporés puis transportés vers la pompe. Dans ce cas, les différents produits se retrouvent dans un ballon en verre, et peuvent être traités comme tout déchet organique.

Ce réacteur présente également la particularité de disposer d'une assistance UV grâce à une lampe de type Heraeus BlueLight Compact Excimer Module (longueur d'onde de **172 nm**, puissance de **20 Watt**). La longueur d'onde de 172 nm correspond à des UV de type C, c'est-à-dire aux UV dont la longueur d'onde est comprise entre 280 et 100 nm. Ces rayons sont hautement énergétiques et donc très dangereux, plus destructeurs que les UV-A et les UV-B. Ils font partie du spectre solaire, mais n'atteignent pas la surface de la Terre car ils sont entièrement absorbés par la couche d'ozone. Cette couche d'ozone est produite par l'action de ces mêmes rayons sur l'oxygène des hautes couches de l'atmosphère qui s'oxyde alors en ozone. À l'échelle du réacteur, nous pouvons donc espérer que l'assistance UV puisse transformer l'oxygène en ozone, rendant ainsi le milieu plus oxydant et donc plus réactif. Cette lampe UV est séparée du milieu réactionnel par un hublot en quartz grade UV présentant une absorption limitée à 172 nm, d'une épaisseur de 5 mm. Elle est placée dans un compartiment dans

lequel circule en permanence pendant le dépôt un flux d'azote afin d'éviter l'absorption du rayonnement par l'oxygène dans le compartiment. Elle est placée en face du porte-substrat. C'est pour cela que la douchette, située entre les deux, est de forme toroïdale, afin de permettre l'exposition du substrat au rayonnement de la lampe. Malheureusement, la forme de la douchette actuelle ne permet pas d'envoyer les précurseurs de manière uniforme vers le substrat et donc peut conduire à des dépôts inhomogènes.

### II.1.f) Paramètres de dépôt

Le dépôt par CVD est régit par de nombreux paramètres expérimentaux, reliés à des paramètres de dépôt. Toutefois, certains paramètres de dépôt exercent une influence plus importante que d'autres. Afin d'y voir plus clair, voici la liste des paramètres sur lesquels il est possible d'intervenir sur notre réacteur, ainsi que les effets attendus ou possibles de leur variation. Ils permettent de définir la fenêtre de dépôt optimale. Pour certains d'entre eux, notamment ceux qui ne seront pas étudiés dans les prochains chapitres, quelques exemples seront montrés à titre d'illustration.

*Dépôts d' $Al_2O_3$  réalisés avec de l'acétylacétonate d'aluminium ou  $Al(acac)_3$  dissous dans le xylène à une concentration de 0,1M.*

Cette série d'expériences a constitué les dépôts de test lors de la mise en marche de l'équipement. Ce précurseur a été choisi car il est facile à dissoudre dans le xylène et a déjà été utilisé dans d'autres équipements MOCVD du LMGP, permettant d'avoir des points de comparaison. Les valeurs de référence des principaux paramètres et la formule topologique de  $Al(acac)_3$  sont donnés en *Figure II.5*.

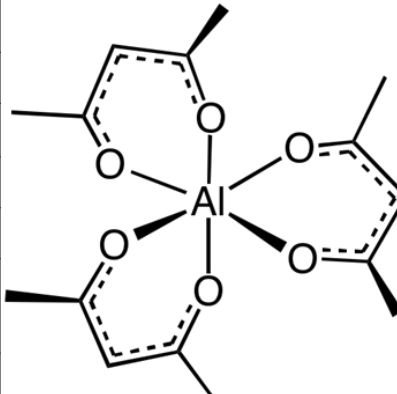
Référence		
Paramètre	Valeur	
Température	500°C	
Pression	20 Torr	
Fréquence	5 Hz	
Pression d'oxygène	6,8 Torr	
Durée	60 min	

Figure II.5 : Paramètres de référence et formule topologique de l'acétylacétonate d'aluminium ou  $Al(acac)_3$ .

#### A) Flux gazeux

Il s'agit de l'ajustement des flux des diverses entrées de gaz. L'équipement possède en tout 8 entrées de gaz, dont 7 contrôlées via le panneau de commande et une contrôlée via le logiciel VapSoft. Cette dernière correspond à l'injection d'argon et sa valeur de flux maximal est de 1 slm. La valeur utilisée a toujours été 300 sccm, soit 30% du flux maximum.

Pour les arrivées de gaz contrôlées par le panneau de commande, le *Tableau II.1* donne la liste des de ces arrivées et pour chacune d'entre elle, le gaz transporté, le flux maximal, la zone dans laquelle le gaz est envoyé, et les utilisations qui ont été faites de cette vanne. Les flux utilisés pendant le dépôt peuvent être ajustés au pourcentage prêt du flux maximal.

Tableau II.1 : Liste des vannes d'arrivée de gaz de l'équipement MOCVD.

Vanne	Gaz	Flux maximal (slm)	Zone d'arrivée	Utilisations
D1	Argon	10	Ligne chaude (arrière)	Remplissage
D2	Argon	0,5	Réacteur (vitre UV)	Dépôt
D3	Argon	2	Réacteur	Dépôt, chauffe et refroidissement
D4	Argon	0,5	Ligne chaude	Non utilisée
D5	Oxygène	0,2	Non connectée	-
D6	Oxygène	0,5	Ligne chaude	Non utilisée
D7	Oxygène	2	Réacteur	Dépôt

Il existe 4 lignes d'argon et 3 lignes d'oxygène, toutefois l'une des lignes d'oxygène (D5) n'est pas utilisée actuellement. De plus, les vannes D3 et D7 sont couplées entre elles, de mêmes que les vannes D4 et D6. C'est-à-dire que les deux flux sont mélangés avant d'atteindre le point d'arrivée (respectivement le réacteur et la ligne chaude). Comme il s'agit dans les deux cas d'une arrivée d'argon couplée à une arrivée d'oxygène, cela permet d'envoyer directement un mélange argon-oxygène, permettant de plus facilement jouer sur le ratio oxygène/argon. En particulier, faire arriver les deux gaz au même point permet de modifier le ratio oxygène/argon sans changer les valeurs des flux gazeux dans le réacteur.

En pratique, seules 4 de ces vannes ont été utilisées :

- La vanne **D1**, présentant le flux le plus important, est utilisée pour remplir le réacteur d'argon jusqu'à la pression atmosphérique.
- La vanne **D2**, envoyant de l'argon directement sur la vitre de la chambre UV, est utilisée pendant les dépôts. Des tests ont montré (*Figure II.6*) que les résultats étaient légèrement plus homogènes lorsqu'un flux de **50 sccm** est envoyé via cette arrivée.
- La vanne **D3** est utilisée pour envoyer un flux d'argon de 200 sccm dans le réacteur pendant les étapes de chauffe et de refroidissement. Ce flux permet de limiter la stagnation d'impuretés dans le réacteur.
- Le couple de vannes **D3 et D7** est utilisé pendant les dépôts, et constitue le principal apport d'argon et d'oxygène directement dans le réacteur. Le flux total de ces deux vannes est fixé à **540 sccm**, les ouvertures respectives de chaque vanne étant ajustées pour faire varier le ratio oxygène/argon à la valeur souhaitée. Il ne faut pas oublier qu'en parallèle, un flux de **300 sccm d'argon** est également envoyé au niveau de l'**injecteur**, ainsi le flux gazeux total est de **840 sccm**.



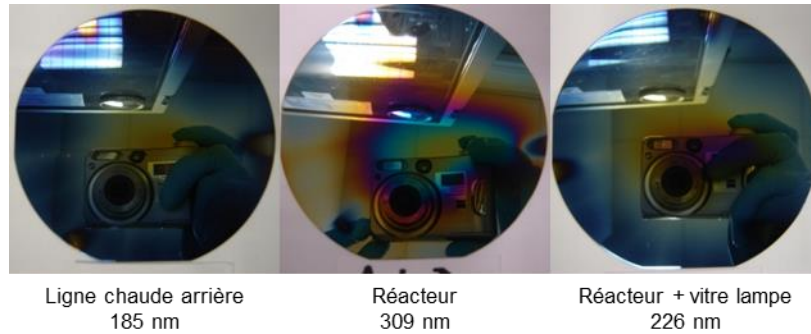


Figure II.6 : Apparence et épaisseur au centre de dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour une température de dépôt  $500^\circ\text{C}$ , pression 20 Torr, en fonction de la zone où est envoyé le flux d'argon : à gauche, argon envoyé par D1, centre, argon envoyé par D3, à droite, argon envoyé par D3 et D2. L'oxygène est envoyé par D7 uniquement.

Quelques tests ont été effectués afin de déterminer les valeurs de flux précédemment citées. La Figure II.6 compare les apparences et les épaisseurs au centre de dépôts obtenus en modifiant la zone d'arrivée de l'argon. La photo de gauche, avec une épaisseur de 185 nm au centre du substrat, correspond à un dépôt fait avec l'argon envoyé à l'arrière de la ligne chaude (Vanne D1). La photo du centre, avec une très grande dispersion et une épaisseur maximale de 309 nm, correspond à un dépôt fait avec l'argon envoyé dans le réacteur par la vanne D3. La photo de droite, avec une épaisseur de 226 nm au centre du substrat, correspond à un dépôt fait avec l'argon envoyé simultanément dans le réacteur, comme le cas précédent, et au niveau de la vitre de la lampe UV (vannes D2 et D3). L'oxygène est uniquement envoyé par la vanne D7. L'épaisseur est maximale lorsque l'argon est envoyé directement dans le réacteur, mais l'hétérogénéité est également maximale. Ainsi il vaut mieux également envoyer un léger flux au niveau de la vitre de la lampe UV, ce qui s'avèrera également plus intéressant lors de l'utilisation de l'assistance UV. Lorsque l'argon est envoyé à l'arrière de la ligne chaude, l'homogénéité est sensiblement la même mais l'épaisseur est moindre, ce cas de figure est donc moins intéressant.

### **B) Cycle d'ouverture des injecteurs**

L'objectif de ces tests est d'optimiser les **paramètres d'injection** (débit et fréquence) pour obtenir une vitesse de dépôt maximale. La fréquence doit être renseignée manuellement, et il est possible de définir séparément les fréquences d'injection du liquide et de gaz, à condition que la fréquence d'injection de gaz soit un multiple de la fréquence d'injection de liquide. Cette possibilité n'a pas été utilisée et les fréquences d'injection de liquide et de gaz ont toujours été choisies égales. La fréquence utilisée pour ce test est de 5 Hz. Nous avons choisi de contrôler une valeur de flux (en pourcentage du flux maximal de chaque débitmètre) et permettre à l'appareil d'ajuster automatiquement les temps d'ouverture et le décalage de manière à obtenir les valeurs de flux souhaitées. Ici, le flux gazeux est fixé à 300 sccm.

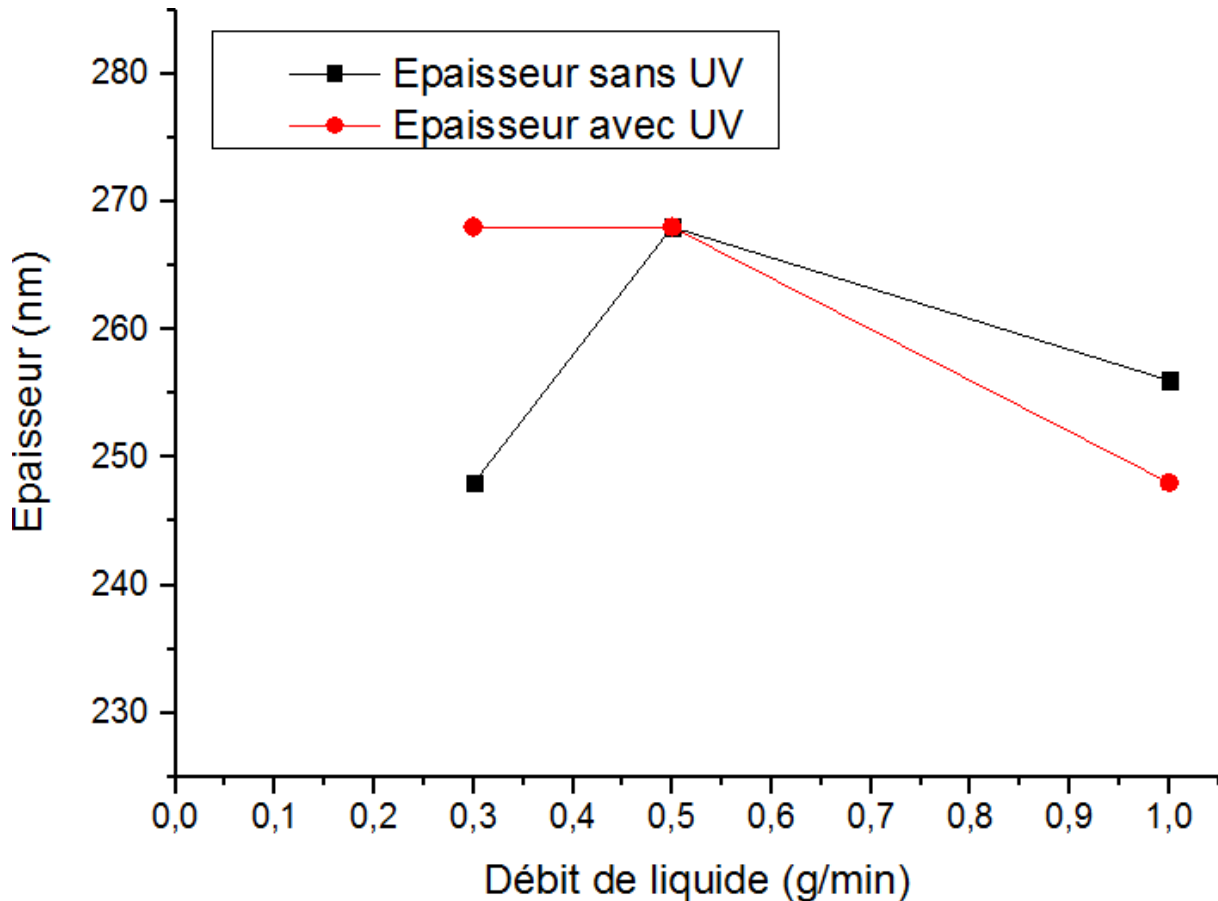


Figure II.7 : Variation de l'épaisseur en fonction du débit de solution précurseur, avec et sans UV, pour une température de 500°C et une pression 20 Torr. La fréquence d'injection est de 5 Hz et le volume total de solution injecté de 35 ml.

Nous avons varié le flux de liquide, mais en adaptant la durée de dépôt avec de conserver le volume total de solution injectée (environ 35 ml). La Figure II.7 montre que diminuer le débit en-dessous de 0,5 g/min est inutile, car les épaisseurs obtenues avec un débit de 0,3 g/min sont inférieures ou égales à celles obtenues avec un débit de 0,5 g/min. Les dépôts obtenus avec un débit de 1 g/min sont également moins épais que ceux effectués avec un débit de 0,5 g/min, ce qui signifie que soit l'évaporation n'est pas optimale, soit le flux de précurseur dans le réacteur est trop rapide et donc une partie est pompée hors du réacteur avant d'avoir pu réagir. Ces résultats ont conduit à faire uniquement des dépôts de 1 heure pour un débit liquide de 0,5 g/min.

Le débit de liquide et donc la durée de dépôt étant fixés, il reste à définir la **fréquence d'injection**. Une modification de la fréquence d'injection en gardant un flux global constant implique une adaptation du temps d'ouverture, ce qui modifie la taille des gouttes injectées au niveau de la chambre d'évaporation : la taille des gouttes diminue lorsque la fréquence d'injection augmente. Dans des cas extrêmes, il existe un risque que pour une fréquence trop faible, la taille des gouttes injectées soit trop importante, et que celles-ci n'aient pas le temps de s'évaporer convenablement avant d'arriver au niveau de la couche limite. Ce risque est toutefois minime en raison de la basse pression du réacteur et de la chambre d'évaporation. Un autre risque est que lorsque les gouttes ont une taille trop importante, l'apport de réactif soit trop important et son utilisation moins efficace.

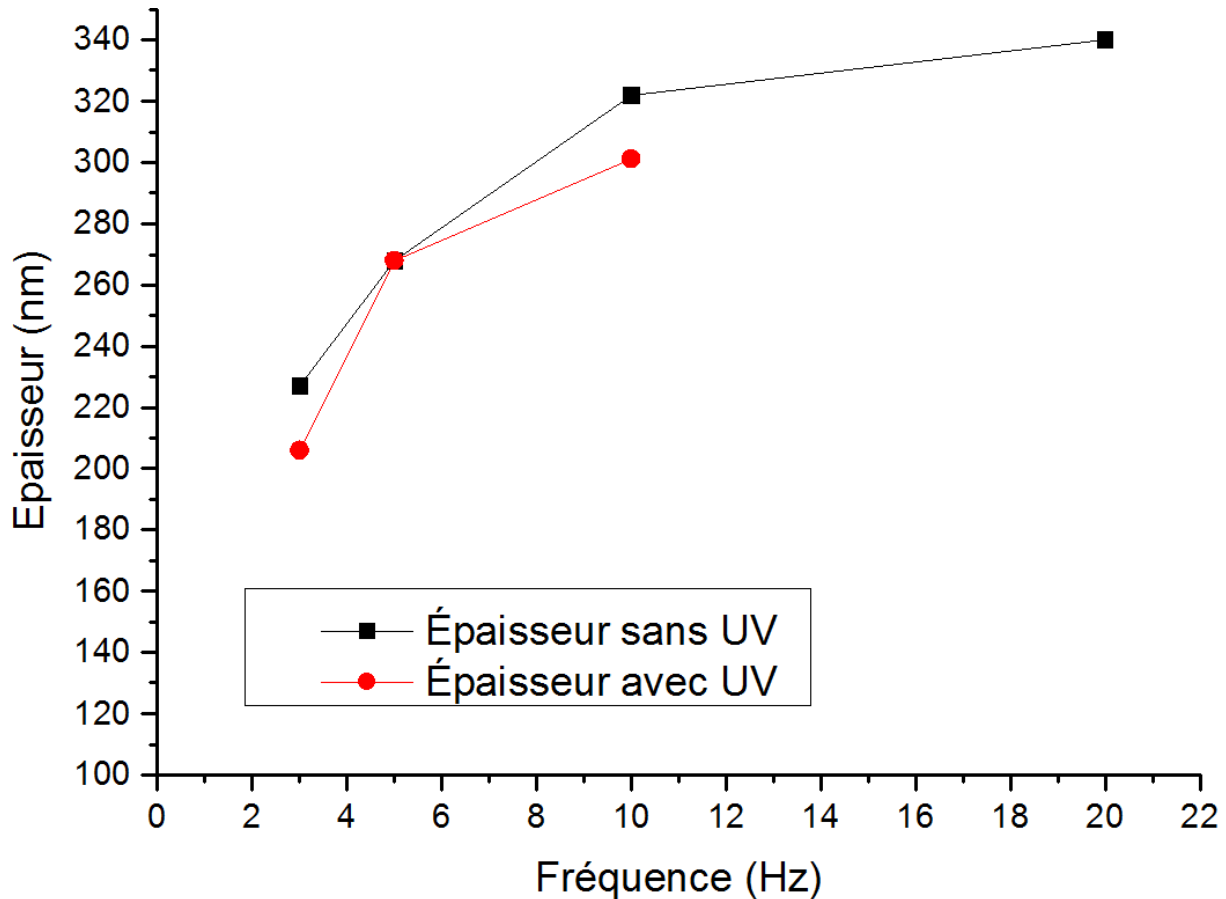


Figure II.8 : Variation de l'épaisseur avec la fréquence d'injection avec et sans UV, pour une température de 500°C et une pression 20 Torr. Le volume de solution injectée est de 35 ml de précurseur à 0,01M, et la durée de dépôt de 1 heure pour tous les dépôts

L'influence de la fréquence est illustrée en Figure II.8. Les fréquences testées sont 3, 5, 10 et 20 Hz. Il apparaît que l'épaisseur augmente avec la fréquence jusqu'à 10 Hz, puis stagne entre 10 et 20 Hz. Ainsi, il est nécessaire d'injecter avec une fréquence d'au moins 10 Hz pour obtenir une évaporation et utilisation de précurseur optimales. Cette étude devra toutefois est refaite pour les dépôts d'oxyde de cuivre, car les précurseurs utilisés n'auront pas les mêmes propriétés thermodynamiques et la chimie sera différente, il n'est donc pas certain que la fréquence optimale soit la même.

### C) Température

La température de chaque partie de l'équipement constitue un paramètre essentiel en MOCVD. Elle détermine la cinétique des différentes réactions qui gouvernent le dépôt, c'est-à-dire l'évaporation, le transport des espèces gazeuses, les réactions de décomposition des précurseurs, les réactions de déposition mais aussi les éventuelles réactions parasites. En particulier, la température du substrat a une influence essentielle sur la vitesse de dépôt : augmenter la température peut améliorer la vitesse de dépôt, mais uniquement dans le régime cinétique.

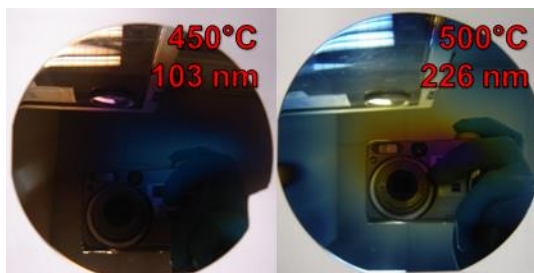


Figure II.9 : Photos de dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés pendant 1 heure à une pression 20 Torr. À gauche, dépôt obtenu à 450°C, avec une épaisseur de 103 nm au centre du substrat. À droite, dépôt obtenu à 500°C, avec une épaisseur de 226 nm.

L'influence de la température est illustrée en Figure II.9 : à gauche, le dépôt réalisé à 450°C ne fait que 103 nm d'épaisseurs contre 226 nm pour le dépôt fait à 500°C. Le profil d'épaisseur est le même dans les deux cas, le dépôt à 500°C étant simplement plus épais. Il s'agit de l'effet le plus classique de la température : celle-ci augmente la vitesse de la réaction de dépôt et donc conduit à des vitesses de dépôt plus importantes. Néanmoins, ces résultats ne sont pas directement transposables au cas des dépôts d'oxydes de cuivre : les réactions impliquées ne seront en effet pas les mêmes et donc la plage de température intéressante pourra être différente.

#### **D) Pression partielle d'oxygène**

Le débit d'oxygène est un paramètre de dépôt crucial dans le cas de dépôts d'oxydes, puisqu'il s'agit de la principale source d'atomes d'oxygènes (les composants organiques oxygénés pouvant, s'ils sont présents, être la seconde), faisant de lui un précurseur. Il intervient donc directement dans la chimie de dépôt. Augmenter la pression partielle d'oxygène peut conduire à des vitesses de dépôts plus élevées. Ce paramètre peut aussi jouer sur la composition du film. Les résultats sont très différents suivant le matériau à déposer et les précurseurs utilisés. Ainsi les résultats pour l' $\text{Al}(\text{acac})_3$  sont présentés à titre illustratif mais ne peuvent en aucun cas présager des résultats obtenus pour les oxydes de cuivre.

La tendance générale observée en Figure II.10 est une diminution de l'épaisseur lorsque la pression partielle d'oxygène augmente pour une pression totale constante. Il faut signaler que même en l'absence d'oxygène dans le réacteur, un dépôt est présent. L'oxygène peut provenir de la molécule d' $\text{Al}(\text{acac})_3$  elle-même, puisque comme le montre la Figure II.5, celle-ci contient 6 atomes d'oxygène. Ainsi cette molécule apporte à elle seule largement plus d'oxygène qu'il n'en faut pour déposer le matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les résultats suggèrent que cette molécule se décompose suffisamment à 500°C pour que l'oxygène se retrouve dans la couche.

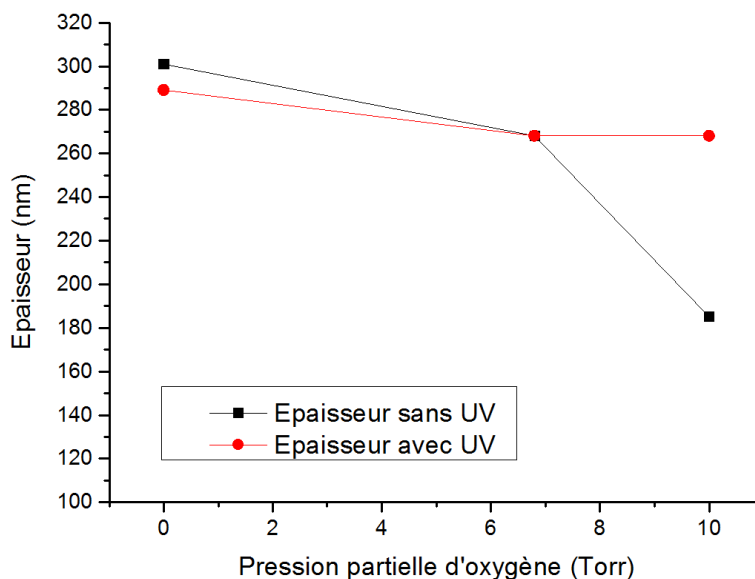


Figure II.10 : Variation de l'épaisseur au centre du substrat avec la pression partielle d'oxygène pour des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec une pression totale de 20 Torr, une température de 500°C et une durée de dépôt de 1 heure.

### **E) Concentration de précurseur**

La concentration des précurseurs en solution fait partie des paramètres essentiels de la MOCVD et n'est pas sans point commun avec la pression partielle d'oxygène dans la mesure où dans les deux cas, nous faisons varier la quantité d'atomes dans le réacteur pouvant potentiellement se retrouver dans la couche. En effet, une concentration de précurseur plus importante signifie une quantité de molécules de précurseurs plus importante dans le réacteur, a fortiori à proximité du porte-substrat, et nous pouvons alors espérer une réaction de dépôt plus rapide et donc une vitesse de dépôt plus élevée. Toutefois, une concentration trop importante peut donner lieu à un régime limité par la diffusion des espèces. La concentration de la solution, doit être donc optimisée en fonction des résultats de dépôt pour chaque précurseur.

### **F) Pression totale**

La pression totale dans le réacteur est un paramètre important dans la mesure où elle exerce une influence sur la pression partielle de tous les composés présents dans l'atmosphère du réacteur. Son influence est difficile à prévoir dans la mesure où la pression partielle de chaque composant (solvants, précurseurs, gaz porteurs, oxygène) est un paramètre en soi. Faire varier la pression totale revient à faire varier de nombreux paramètres en même temps. Même en supposant que les proportions respectives de chaque composant sont inchangées, ce qui constitue sans doute une approximation, le changement de valeur absolue peut conduire à des résultats différents. Pour ces raisons il est préférable de fixer la pression totale dès le départ et de ne la faire varier qu'en dernier recours. Dans le cas présent, elle a donc été fixée à 20 Torr, et dans la mesure où les précédentes séries donnaient toujours des dépôts continus présentant des couleurs brillantes caractéristiques des couches minces, la pression totale n'a pas été variée. Quelques dépôts à pression totale variable ont néanmoins été effectués afin de confirmer que cette valeur de 20 Torr était optimale.

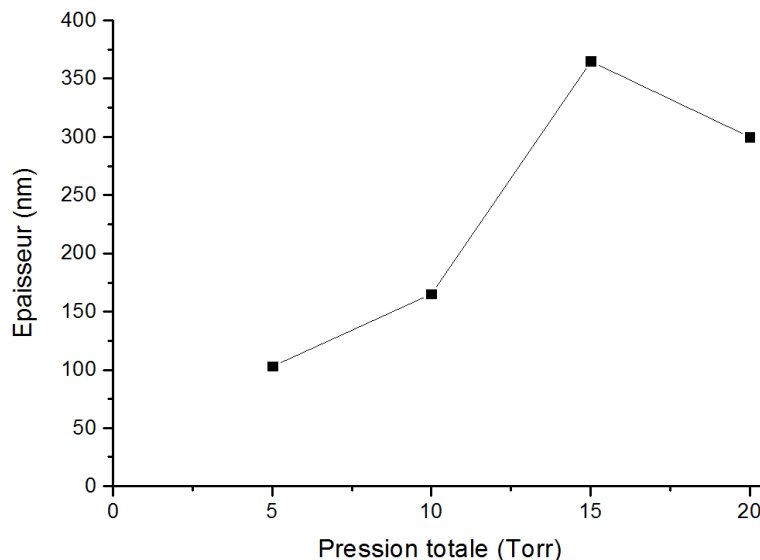


Figure II.11 : Variation de l'épaisseur avec la pression totale pour les dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenus à  $500^\circ\text{C}$ . Proportion d'oxygène 33%. Température  $500^\circ\text{C}$ . Dépôts de 1 heure.

Jusqu'à 15 Torr, l'épaisseur augmente avec la pression, après quoi une légère chute est constatée à 20 Torr.

### **G) Assistance UV**

Paramètre spécifique à cet équipement, l'assistance UV décrite en paragraphe **II.1.e)** peut ou non être activée lors du dépôt. Elle est supposée rendre le milieu plus oxydant en produisant de l'ozone, et la principale raison pour laquelle ce paramètre est testé est d'empêcher la formation de la phase carbonate lors du dopage au strontium, qui sera étudié en **chapitre IV**. Concernant les dépôts sur aluminium, l'assistance UV a été testée, mais comme le montrent les *Figure II.7*, *Figure II.8* et *Figure II.10*, les différences entre avec et sans UV sont relativement peu marquées.

## **II.2) Recuits thermiques**

### **II.2.a) Recuits thermiques dans des fours classiques**

Les recuits thermiques constituent un traitement de la couche après dépôt, en vue d'améliorer ses propriétés. Trois paramètres permettent de définir les recuits thermiques :

- L'atmosphère (air, argon, azote, oxygène, pression atmosphérique, vide...)
- La température (quelques centaines de degrés Celsius)
- La durée (typiquement de quelques minutes à quelques heures)

Au cours de ces travaux, deux équipements ont été utilisés pour faire des recuits. Le premier est un four à moufle classique, dans laquelle l'atmosphère est l'air. Les échantillons à recuire sont placés dans



une nacelle, laquelle est placée dans la chambre du four. Ce système permet de chauffer les échantillons uniformément. Ce système n'est pas programmable, donc il n'est pas possible de contrôler la rampe de chauffe et refroidissement ou créer de paliers.

### II.2.b) Recuits thermiques avec mesures de résistance in situ

Le besoin de suivre l'évolution de la résistance en fonction du temps lors du traitement thermique a motivé l'utilisation d'un nouvel équipement, permettant de mesurer la résistance in-situ.

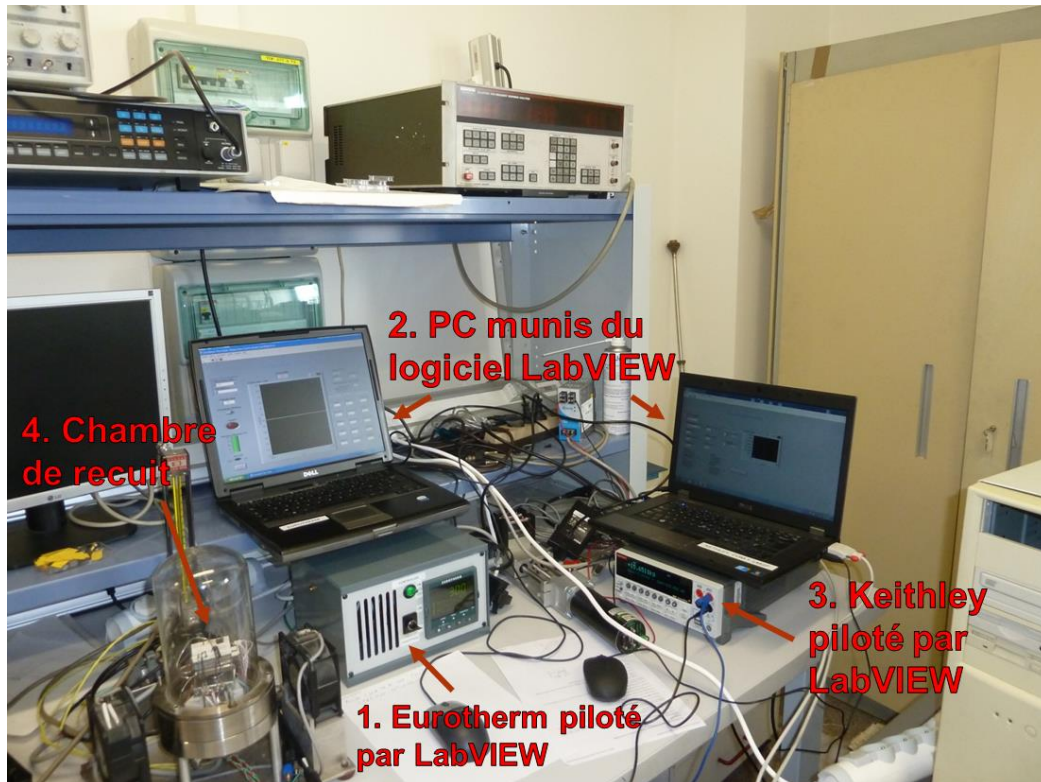


Figure II.12 : Équipement permettant les recuits suivis

Cet équipement a été assemblé par Mikhail ANIKIN, ingénieur de recherche du LMGP, qui a également conçu les programmes permettant de piloter l'équipement et de suivre la résistance à l'aide du logiciel LabVIEW. Cet équipement est constitué de quatre parties (Figure II.12) :

1. Un **contrôleur** Eurotherm qui permet de réaliser des profils de température programmables. La température est mesurée par des thermocouples situés à proximité de la plaque chauffante et reliés à ce contrôleur.
2. PC portables munis du logiciel LabVIEW. L'un d'eux est connecté au contrôleur Eurotherm et l'autre PC est connecté à un Keithley (multimètre) pour suivre l'évolution de la résistance en fonction du temps.
3. Un multimètre Keithley, utilisé comme ohmmètre. Il est relié à deux pointes qui sont en contact direct avec l'échantillon, permettant de mesurer la résistance de celui-ci.

4. La chambre de recuit. Munie d'un couvercle en verre, cette chambre est sous air à pression atmosphérique et munie d'une plaque chauffante. L'échantillon est placé sur la plaque en téflon, puis deux pointes sont placées sur celui-ci pour permettre les mesures de résistance. Le couvercle en verre sert notamment à isoler la chambre. La plaque chauffante peut supporter des températures allant jusqu'à 350°C.

## II.3) Méthodes de caractérisation

### II.3.a) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB en français et SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique très répandue dans de nombreuses disciplines (notamment en physique, chimie, biologie, médecine...) permettant principalement d'observer la morphologie d'échantillons. Son utilisation ne se limite pas à cela, puisque cette technique permet également de donner des informations sur la composition des couches.

Son intérêt est de permettre des résolutions allant jusqu'à l'ordre de quelques nanomètres, contrairement à un microscope optique dont la résolution ne peut pas descendre en-dessous de 400 nm, longueur d'onde la plus courte possible pour un rayonnement visible. Le principe du microscope électronique à balayage repose sur l'émission d'un faisceau d'électrons par une cathode, dit faisceau incident. Un système de bobines (qui se comportent comme des lentilles pour les ondes électroniques) permet de faire converger le faisceau vers l'échantillon. Le point de convergence se déplace de manière à balayer la surface de l'échantillon. Les électrons incidents interagissent avec l'échantillon sur une profondeur qui augmente avec leur énergie et diminue avec le numéro atomique moyen de celui-ci. Les électrons incidents peuvent interagir de plusieurs manières avec l'échantillon (*Figure II.13*). Ces interactions conduisent à l'émission de nouveaux faisceaux d'électrons ou bien de photons, chaque faisceau possédant sa propre énergie, sa propre localisation dans l'espace et donnant des renseignements spécifiques sur l'échantillon.

Les trois faisceaux les plus importants et donc détectés par la plupart des microscopes électroniques à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, et les rayons X. Pour pouvoir être observé, chaque faisceau nécessite l'utilisation d'un détecteur spécifique.

En chaque point, les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés comptent le nombre de particules recueillies, qui sont ensuite cartographiées. Classiquement, une cartographie affiche sur un écran la quantité de particules détectées en chaque point, en représentant chacun d'entre eux par un pixel affiché en niveau de gris (ou bien une couleur spécifique) différent suivant la quantité de particules détectées. Les détecteurs de rayons X comptent le nombre de photons recueillis mais également leur énergie/longueur d'onde sur l'ensemble de la surface balayée.



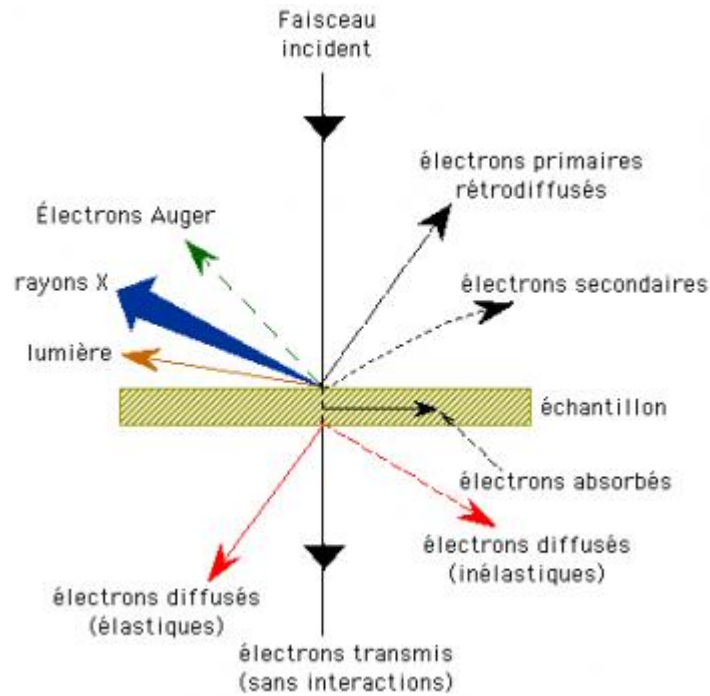


Figure II.13 : Microscopie électronique à balayage : interaction entre les électrons et l'échantillon. Source : [http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope\\_electronique\\_a\\_balayage](http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage)

Trois équipements de ce type ont été utilisés dans le cadre des travaux de cette thèse :

- **MEB conventionnel Philips XL 30.** Il s'agit d'un microscope électronique classique, permettant d'obtenir des **images** en électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés, ainsi que des **spectres de rayons X**. L'enceinte est placée sous vide pouvant atteindre  $10^{-2}$  Pa ( $7,5 \times 10^{-5}$  Torr).
- **MEB-FEG environnemental QUANTA 250 ESEM FEG de FEI.** Ce microscope donne des **images plus précises** et permet de faire des cartographies de rayons X. Le vide est plus poussé que dans le XL 30 et peut atteindre  $10^{-4}$  Pa ( $7,5 \times 10^{-7}$  Torr). Ce MEB est également utilisé pour mesurer l'**épaisseur des couches**. Pour cela, celles-ci donc d'abord clivées, puis observées en tranche en électrons rétrodiffusés. Le numéro atomique moyen des couches étant suffisamment éloigné du numéro atomique moyen du substrat, les électrons rétrodiffusés permettent de faire nettement ressortir la couche et donc de mesurer son épaisseur.
- **Une microsonde de Castaing de type Cameca SX 50** permettant l'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS pour wavelength dispersive X-ray spectrometry). Cet équipement est situé au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) et les mesures ont été faites par Rachel MARTINS. Les spectres ainsi obtenus ont été analysés au LMGP à l'aide du logiciel STRATAGem développé par SAMx. Cette microsonde permet d'estimer l'**épaisseur des couches** et surtout de **quantifier les différents éléments**, et s'avère donc particulièrement utile pour mesurer les taux de dopage.

### II.3.b) Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une autre technique exploitant le caractère ondulatoire des électrons. Elle donne des images plus résolues que le MEB mais ne peut observer que des films minces et est plus longue et difficile à mettre en œuvre.

Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons et le faire converger sur l'échantillon grâce à un système de lentilles magnétiques (bobines). Les électrons traversent l'échantillon et peuvent être recueillis par un capteur, généralement un écran phosphorescent. Tout comme dans le cas du MEB, des photons X sont produits et peuvent être observés grâce à un détecteur spécifique, et donnent des informations sur la composition en éléments de l'échantillon.

Il existe trois modes d'observation des électrons :

- **Mode image** : Il s'agit du mode d'observation classique. Le capteur est placé derrière l'échantillon. Les électrons ayant interagi avec l'échantillon en fonction de son épaisseur, de sa densité et de sa composition chimique, une image contrastée est obtenue. Le capteur doit être placé dans le plan focal image des électrons pour que cette image soit nette.
- **Mode diffraction** : Ce mode d'observation n'est possible que pour les échantillons cristallisés. Lorsque le faisceau principal traverse un échantillon cristallisé, il est diffracté en plusieurs faisceaux. Un système de lentille permet de recombinaison ces faisceaux afin de donner un cliché de diffraction. Le cliché ainsi obtenu représente des anneaux (échantillon non texturé) ou des taches (échantillon texturé) de diffraction, qui permet de connaître l'intensité diffractée dans chaque direction. L'analyse de tels clichés permet d'accéder aux paramètres cristallographiques de l'échantillon (groupe d'espace et paramètres de maille) et donc d'identifier les phases cristallines par comparaison avec des tables, de façon similaire à la diffraction des rayons X.
- **Microscopie en champ sombre** : Il s'agit en quelque sorte d'une combinaison des deux modes précédents. Ce mode consiste à obtenir des images topographiques mais en observant uniquement les électrons ayant diffracté dans une direction bien précise. Cela permet de faire ressortir nettement les cristallites orientées selon cette direction et est utilisé pour évaluer la taille des cristallites.

Au cours des travaux de cette thèse, les échantillons ont été préparés de la manière suivante :

- Préparation d'un sandwich substrat/film/colle/film/substrat
- Polissage mécanique tripode en biseau jusqu'à 5 microns
- Amincissement ionique jusqu'à perforation de l'interface (Ar, 3,2 keV,  $-7^\circ$  pendant 2 heures puis 10 min à 300 eV)

Deux équipements de ce type ont été utilisés dans le cadre des travaux de cette thèse. Dans les deux cas, les observations ont été réalisées par Laetitia RAPENNE.

- Un MET JEOL JEM 2010 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV et dont la **résolution spatiale** maximale est de **0,194 nm**. L'analyseur EDX est un INCA Energy TEM 100 X-Max 65T. Pour les modes diffraction et champ sombre, ce microscope est capable d'utiliser la méthode de la précession[163] qui consiste à incliner le faisceau incident par rapport à la normale de l'échantillon (l'angle d'inclinaison est de  $2,4^\circ$ ), puis à

le faire tourner autour de celle-ci. Cela permet de s'affranchir de diffractions et réflexions multiples qui se produisent dans des cristallites de petites tailles ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ) et également de faire diffracter davantage de cristallites, et donc d'augmenter la précision et la fiabilité des clichés de diffraction obtenus.

- Un STEM (scanning transmission electron microscope) JEOL JEM-2100F. Il s'agit d'un équipement récemment acquis par le CMTC. S'il fonctionne avec la même tension d'accélération et a la même résolution spatiale que le JEM 2010, il dispose en plus d'un canon à émission de champ (FEG pour field emission gun) qui permet d'obtenir des contrastes bien plus importants que le JEM 2010. Il dispose également d'un détecteur de rayons X plus sensible. Ce microscope permet donc d'obtenir des images de meilleure qualité et des spectres plus précis, ceci plus rapidement que le JEM 2010. Il permet en outre de réaliser des **cartographies élémentaires**, ce qui constitue la principale raison pour laquelle il a été utilisé.

### II.3.c) Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface des échantillons. Contrairement à la microscopie électronique, aucun faisceau n'est envoyé sur l'échantillon. Il s'agit d'une technique mécanique, qui se base sur les interactions (le plus souvent répulsives, parfois attractives) entre les atomes d'une pointe fine et les atomes de la surface de l'échantillon. Les forces impliquées sont de l'ordre du nanonewton. La pointe, très fine, est reliée à un micro-levier capable, grâce à un tube piézo-électrique, de déplacer la pointe dans toutes les directions et de mesurer les forces d'interaction entre celle-ci et la surface de l'échantillon. Il existe deux modes d'utilisation principaux :

- **Le mode contact** : La pointe appuie sur la surface de l'échantillon, et se trouve repoussée du fait que les électrons de la pointe et de la surface des échantillons se repoussent. Il existe alors deux possibilités. Soit la hauteur de la pointe est ajustée de manière à ce que la force ressentie par celle-ci soit constante, et l'analyse des variations de la hauteur à l'équilibre de la pointe permettent d'obtenir des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon. Soit la hauteur de la pointe est constante et les variations de la force de répulsion ressentie par celle-ci sont enregistrées et permettent de remonter à la topographie de surface de l'échantillon.
- **Le mode tapping** : Dans ce mode, le levier vibre en permanence à sa propre fréquence de résonance, de l'ordre de la centaine de kHz, avec une certaine amplitude. Les interactions entre la pointe et la surface modifient la fréquence de résonance, mais pas la fréquence d'oscillation du levier, aboutissant à une diminution de l'amplitude. L'analyse de l'amplitude d'oscillation du levier permet de remonter à la topographie de surface de l'échantillon.

L'AFM permet une analyse très précise de la surface des échantillons, et permet de calculer leur **rugosité**, ce qui dans notre cas constitue son principal intérêt. La rugosité mesure les variations de hauteur de l'échantillon par rapport à la hauteur moyenne. Typiquement, deux types de rugosités sont calculés : la rugosité  $R_a$ , qui est une moyenne arithmétique, et la rugosité  $R_{ms}$ , qui est une moyenne des carrés. Ainsi, si la mesure de hauteur est effectuée en  $n$  points (le plus régulièrement espacés possible), nous avons[164] :

$$\text{Équation II.1 : } R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - y_0|$$

$$\text{Équation II.2 : } R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2}$$

Avec  $y_i$  la hauteur de l'échantillon au point  $i$  et  $y_0$  la hauteur moyenne de l'échantillon sur la surface analysée.

La rugosité  $R_{ms}$  est plus sensible aux fortes variations locales de hauteur, alors que  $R_a$  rend plus compte des variations régulières de hauteur.

Au cours de ces travaux, l'AFM utilisé est un AFM Dimension 3100 de Digital Instruments, en mode tapping. Muni d'une pointe en nitrure de silicium, il peut explorer des zones allant jusqu'à  $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ , bien que dans notre cas nous nous soyons limités à quelques  $\mu\text{m}$  de côté. Les observations ont été faites par Matthieu JOUVET.

### II.3.d) Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse couramment utilisée pour caractériser les **échantillons cristallins**[165]. Elle est basée sur l'interaction entre réseau cristallin et rayons X, rendue possible par le fait que la longueur d'onde des rayons X est voisine des distances interatomiques. Il existe plusieurs manières de positionner l'émetteur et le détecteur de rayons X. La configuration utilisée dans le cadre de ces travaux, est la configuration de Bragg-Brentano, aussi appelée configuration  $\theta$ - $2\theta$ , décrite en *Figure II.14*. L'appareil utilisé est un D8 Advance de Brucker, en produisant des rayons X à l'aide de la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre. La manipulation de cet appareil est effectuée par Hervé ROUSSEL.

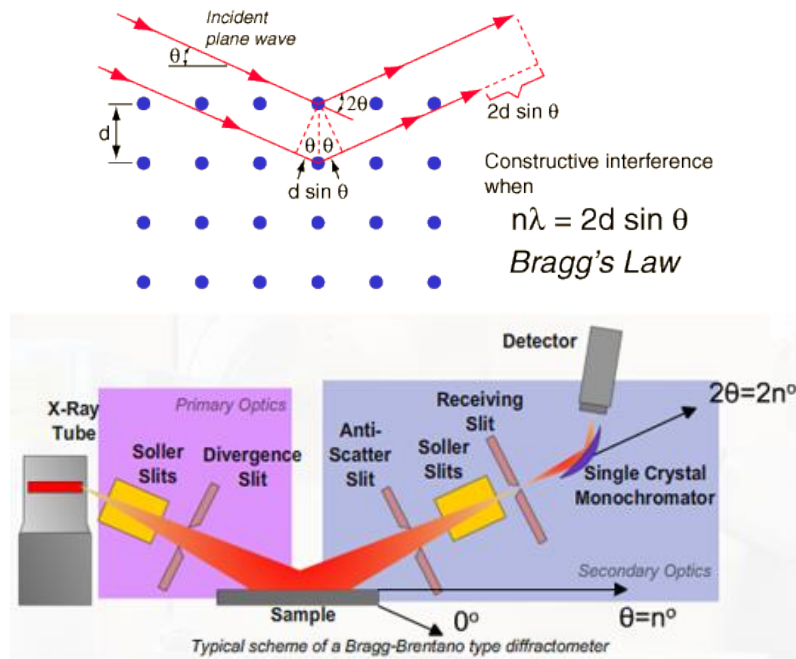


Figure II.14 : Loi de Bragg (haut) et diffractomètre de rayons X en configuration Bragg-Brentano ou  $\theta$ - $2\theta$  (bas). Source : <http://www.ammr.org.au/myscope/xrd/background/machine>

Dans la configuration  $\theta$ - $2\theta$ , un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur l'échantillon avec un angle  $\theta$ . Le détecteur est placé à un angle  $\theta$  par rapport à l'échantillon, et  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. L'angle  $\theta$  est varié au cours de la mesure. L'échantillon tourne autour de son axe central.

Ce type de mesure permet d'obtenir un diffractogramme présentant l'intensité détectée en fonction de l'angle  $2\theta$ . Typiquement, pour un échantillon cristallin, un (échantillon monocristallin) ou plusieurs (échantillons polycristallins) pics sont observés dans le diffractogramme. L'analyse des positions et intensités relatives de chaque pic, et leur comparaison avec des tables, permet, d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon. La connaissance du groupe d'espace du réseau couplée à la loi de Bragg permet de savoir à quel plan (hkl) correspond chaque pic.

#### *Evaluation de la taille des cristallites*

Les diffractogrammes obtenus en configuration  $\theta$ - $2\theta$  peuvent être utilisés pour estimer la taille des cristallites dans la couche mince grâce à la méthode de Debye et Scherrer, dans la gamme de 2 à quelques centaines de nanomètres, suivant la relation :

$$\text{Équation II.3 : } L_{hkl} = \frac{k \lambda}{(H-S) \cos(\theta)},$$

avec

$L_{hkl}$  : (en Angström) taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) ; la longueur obtenue est pondérée en volume ( $\sum n_j d_j^4 / \sum n_j d_j^3$ )

$k$  : constante

$\lambda$  : longueur d'onde monochromatique des RX incidents. La valeur correspond à l'émission  $K_{\alpha_1}$  du cuivre :  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$

$H$  : largeur à mi-hauteur de pic FWHM (Full Width at Half Maximum).

$S$  : largeur instrumentale de la raie. Les limites de l'appareil sont telles que, même pour un monocristal, les pics ont une largeur non nulle. Tous les pics sont légèrement élargis de cette valeur  $S$ , qui dépend du diffractomètre utilisé. Dans notre cas, le diffractomètre D8 Advance de Brucker a une largeur instrumentale de  $0,0417^\circ$ .

$\theta$  : angle de Bragg (en degrés) correspondant au maximum du pic de diffraction. Attention à bien prendre les valeurs de  $\theta$  et non  $2\theta$ .

Lorsque la largeur à mi-hauteur est utilisée, la valeur de  $k$  est de 0,89.

#### II.3.e) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie FTIR pour Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est une technique permettant d'obtenir des informations sur la nature chimique et les propriétés physico-structurales des échantillons. Elle se base sur l'absorption du rayonnement infrarouge par la matière, qui est due aux vibrations des liaisons chimiques. Il y a absorption lorsque les vibrations des liaisons chimiques entrent en résonance avec le rayonnement infrarouge, qui est maximale lorsque ce

rayonnement et la vibration ont la même énergie. Ainsi un rayon infrarouge est absorbé s'il existe dans l'échantillon des liaisons dont les vibrations ont la même énergie.

En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, un faisceau infrarouge traverse l'échantillon. La particularité de cette méthode, par rapport à des spectromètres classiques, est que le faisceau n'est pas monochromatique, mais est au contraire constitué de multiples longueurs d'onde. L'appareil envoie un faisceau constitué de multiples longueurs d'onde sélectionnées parmi l'ensemble de la gamme spectrale mesurée, mesure l'absorption de ce faisceau, choisit d'autres longueurs d'onde, et répète l'opération. À la fin, l'appareil effectue un traitement de l'ensemble des données ainsi obtenues faisant intervenir la transformée de Fourier, qui permet de retrouver l'absorption pour chaque longueur d'onde. L'intérêt de cette méthode est un gain important en rapidité puisque plusieurs longueurs d'onde sont analysées simultanément au lieu d'être chacune analysée séparément.

Plusieurs conditions sont à respecter si nous souhaitons obtenir des mesures fiables :

- Il est essentiel, avant toute mesure, de commencer par une mesure sans échantillon dans l'appareil pour obtenir un spectre de référence appelé background.
- Le substrat doit être transparent aux infrarouges dans la gamme spectrale étudiée. Cela est possible avec le silicium et les substrats de Si/SiO<sub>2</sub> qui, bien que présentant des pics d'absorption, n'absorbent ces rayonnements que très partiellement et satisfont donc ce critère.
- Ces substrats présentent leurs propres pics d'absorption, caractéristiques du silicium. Leurs spectres doivent donc être mesurés avant que le dépôt ne soit effectué, pour pouvoir être soustrait ensuite. Chaque wafer pouvant présenter quelques variations, notamment dans l'infrarouge proche, il est fortement conseillé de mesurer les spectres de tous les wafers avant dépôt, pour obtenir des spectres les plus précis possible.

Deux spectromètres ont été utilisés dans le cadre de cette thèse :

- Spectromètre Digilab Excalibur FTS 3000 entre 6000 et 380 cm<sup>-1</sup>, résolution de 4 cm<sup>-1</sup>, 64 scans par spectre. Ce spectromètre opère sous pression atmosphérique. Une fois l'échantillon placé dans l'enceinte, une purge d'azote doit être effectuée pendant au moins 15 minutes et poursuivie durant la mesure. Sans cette purge, l'eau et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) de l'air resteraient présents dans l'enceinte, leurs pics d'absorption seraient donc visibles dans le spectre final et fausseraient les mesures.
- Spectromètre Bruker Vertex 70V entre 4000 et 200 cm<sup>-1</sup>, résolution de 4 cm<sup>-1</sup>, 64 scans par spectre. Ce spectromètre a la particularité de disposer d'une enceinte placée sous vide. Cela réduit considérablement les problèmes d'absorption de l'eau et du CO<sub>2</sub>.

### II.3.f) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique, qui étudie la composition spectrale de la lumière diffusée par l'échantillon. Lorsque l'échantillon est éclairé par une lumière monochromatique, une partie de celle-ci est diffusée. Une partie de la lumière ainsi diffusée a perdu de l'énergie dans le processus, ce qui signifie que sa longueur d'onde a augmenté (ou que son nombre d'onde a diminué). Il est donc possible d'obtenir un spectre qui note, pour chaque valeur de longueur d'onde,

l'intensité détectée dans le faisceau diffusé, appelé spectre Raman. Classiquement, l'abscisse utilisée pour ces spectres n'est pas la longueur d'onde elle-même mais plutôt le "déplacement Raman". Le déplacement Raman, mesuré en  $\text{cm}^{-1}$ , est la diminution du nombre d'onde par rapport à celui du faisceau initial. Par exemple, si le faisceau initial a un nombre d'onde de  $20500 \text{ cm}^{-1}$  (correspondant à une longueur d'onde de 488 nm), et le rayon diffusé un nombre d'onde de  $20300 \text{ cm}^{-1}$ , le déplacement Raman est de  $20500 - 20300 = 200 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres Raman donnent des informations sur les liaisons chimiques présentes. La diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman sont donc trois techniques permettant d'identifier les phases présentes dans l'échantillon et sont très complémentaires.

Le spectromètre Raman utilisé est un Jobin Yvon/Horiba LabRam. La gamme de déplacement Raman considérée était variable, généralement de  $200$  à  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , bien que la partie intéressante soit celle avant  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Le faisceau initial est en réalité un rayon laser produit par un laser à ions  $\text{Ar}^+$ , permettant d'utiliser au choix une longueur d'onde de 514 nm (vert) ou 488 nm (bleu). Initialement, le rayon vert était le plus utilisé, mais il a par la suite été remplacé par le rayon bleu qui s'est avéré mieux faire ressortir les pics de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et moins ceux du silicium. Le rayon laser est envoyé sur l'échantillon et frappe une zone dont le diamètre est de l'ordre de du micromètre.

### II.3.g) Spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie photoélectronique X (**XPS**) est une technique d'analyse chimique permettant de mesurer les énergies des liaisons présentes dans un échantillon sur une profondeur de quelques nanomètres. Pour cela, l'échantillon est bombardé par un faisceau monochromatique de rayons X d'énergie  $h\nu$ , ce qui provoque l'ionisation de ses atomes. Pour chaque électron ainsi arraché, dit photoélectron, une partie de l'énergie  $h\nu$  est utilisée pour l'ioniser et correspond à **l'énergie de liaison  $E_L$**  que nous cherchons à mesurer, l'énergie restante étant transmise à l'électron sous forme d'énergie cinétique  $E_C$ . L'appareil détecte les photoélectrons et mesure leur énergie  $E_C$ .  $h\nu$  étant connu, il est alors possible d'en déduire l'énergie de liaison  $E_L$  grâce à la formule suivante :

$$\text{Équation II.4 : } E_L = h\nu - E_C ,$$

avec  $E_L$  l'énergie de liaison en J,  $E_C$  l'énergie cinétique des photoélectrons en J,  $h$  la constante de Planck égale à  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ , et  $\nu$  la fréquence des photons X incidents en  $\text{s}^{-1}$ .

Cela permet d'obtenir des spectres traçant l'intensité mesurée en fonction de l'énergie de liaison  $E_L$ . La position des pics d'intensité est caractéristique des orbitales de chaque élément. De petites variations de positions de ces pics sont caractéristiques du degré d'oxydation et de l'environnement chimique de l'atome concerné. Ainsi, par comparaison avec la littérature incluant des spectres de référence, il est possible d'obtenir des informations sur la nature des liaisons présentes dans l'échantillon et le degré d'oxydation des éléments. Cette technique est donc complémentaire de la microsonde de Castaing, la diffraction des rayons X, la spectroscopie FTIR et la spectroscopie Raman.

Les spectres XPS ont été obtenus avec un spectromètre Theta 300 de Thermo Fischer Scientific modifié. Cet équipement est situé au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM), et les analyses ont été effectuées par Pierre-David SKUTZNIK, sous la direction de Bernard PELLISSIER. Un plasma permet d'éroder les échantillons afin d'analyser les couches en profondeur et ainsi s'affranchir des problèmes de détérioration de la surface (notamment son oxydation).

## II.3.h) Spectroscopie UV-visible-NIR

La spectrophotométrie UV-Visible-NIR est une technique permettant d'étudier les propriétés optiques des couches minces. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux monochromatique sur la couche et à mesurer l'intensité du rayon transmis ou réfléchi. Avant d'atteindre la couche, le rayon est préalablement séparé en deux. Ainsi, l'un des deux rayons ainsi obtenus servira de référence, afin d'évaluer le pourcentage de lumière transmis par la couche.

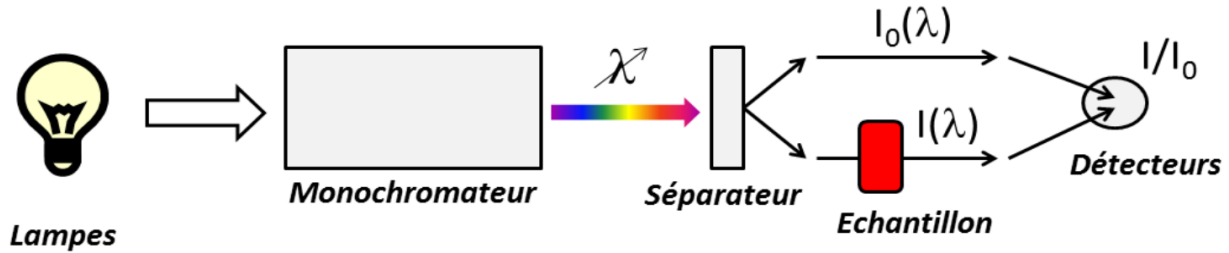


Figure II.15 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible-NIR

De par son fonctionnement, cette technique n'est donc pas si différente de la spectroscopie infrarouge. Dans les deux cas, des rayons lumineux traversent l'échantillon et les intensités envoyées et transmises sont comparées. Les différences sont :

- Ici le rayonnement est monochromatique : chaque longueur d'onde est analysée séparément, alors qu'en spectroscopie FTIR le rayonnement est polychromatique. Il en résulte que les spectres UV-visible-NIR sont plus longs à acquérir.
- La gamme de longueur d'onde considérée. En spectroscopie UV-Visible-NIR, nous nous intéressons à la gamme 250-2500 nm, c'est-à-dire que nous couvrons une plage allant de l'UV au proche infrarouge. En spectroscopie infrarouge, la gamme large est de l'ordre de 1500-50000 nm ( $6666.67 - 200\text{cm}^{-1}$ )
- La spectroscopie UV-visible-NIR permet de distinguer la transmittance directe (rayon traversant l'échantillon sans interagir et donc sans modification de sa direction) de la transmittance diffuse (rayon dont la direction de propagation a été modifiée par l'échantillon).
- La spectroscopie UV-visible-NIR permet également de faire des mesures de réflectance.

La spectroscopie UV-visible étudie l'interaction entre la matière et la lumière. Les rayonnements de la gamme 250-2500 nm sont sensibles à certaines propriétés physiques plus globales des couches telles que l'épaisseur, la largeur de bande interdite ainsi que le gap optique, ou l'indice de réfraction. La spectroscopie UV-visible-NIR permet théoriquement d'accéder à de tels paramètres. Mais dans notre cas, étant donné que nous souhaitons obtenir des oxydes transparents conducteurs, le plus important est d'obtenir une valeur de transmittance dans la lumière visible.

Le spectrophotomètre est un spectrophotomètre Lambda 950 de Perkin Elmer, utilisé dans la gamme de 250 à 2500 nm.



## II.3.i) Mesures de résistivité 4 pointes

Les mesures de résistivité 4 pointes permettent d'obtenir la résistance carrée des couches minces. Elles consistent à utiliser 4 électrodes pour mesurer la résistance d'une faible partie de la couche et à la convertir en résistance carrée. L'équipement utilisé est une sonde Pro-4 de Lucas Lab reliée à un multimètre KEITHLEY, lui-même relié à un ordinateur qui collecte les résultats. Les 4 pointes, aiguisées, sont colinéaires, toujours positionnées de la même façon les unes par rapport aux autres (il est impossible de les déplacer séparément) et régulièrement espacées de 1,016 mm. Aussi cette méthode possède une bonne reproductibilité et rend bien compte de la résistance locale du dépôt.

Lors de la mesure, les 4 pointes sont mises en contact avec la couche. Les deux pointes extérieures font passer un courant  $I$ , connu, et les deux pointes intérieures mesurent la tension.

Connaissant  $V$  et  $I$ , il est possible d'obtenir  $R_s$  (sheet resistance) à l'aide de la formule :

$$\text{Équation II.5 : } R_s = F \frac{V}{I}$$

Avec  $F$  un facteur de correction. Ici, les 4 pointes étant colinéaires et régulièrement espacées,  $F$  peut s'écrire :

$$\text{Équation II.6 : } F = \frac{\pi}{\ln(2)}$$

Connaissant la résistance carrée  $R_s$  et l'épaisseur  $e$  de la couche, il est possible d'en déduire la résistivité  $\rho$  de la couche :

$$\text{Équation II.7 : } \rho(\Omega \cdot \text{cm}) = R_s \left( \frac{\Omega}{\square} \right) \cdot e \text{ (nm)} \cdot 10^{-7}$$

## II.3.j) Mesures d'effet Hall

Les mesures d'effet Hall constituent une technique de caractérisation électrique permettant de mesurer la résistivité (ce qui permet la comparaison avec les mesures 4 pointes), la constante de Hall (dont le signe dépend du type de porteur, ainsi une constante de Hall positive signifie que nous sommes bien en présence d'une conduction de type p), la densité de porteurs de charges et leur mobilité.

Comme son nom l'indique, cette technique se base sur l'effet Hall découvert par le physicien Edwin Herbert Hall en 1879[166]. Cet effet s'observe pour un barreau semi-conducteur traversé par un courant électrique  $I$ , tout en étant soumis à un champ magnétique  $B$ . Si ce champ magnétique est perpendiculaire au sens de passage du courant, une tension de Hall  $V_H$  apparaît sur les faces latérales du barreau. Cette tension est proportionnelle au courant et à l'intensité du champ magnétique. Elle permet d'accéder à la densité de porteurs grâce à la formule suivante :

$$\text{Équation II.8 : } V_H = r_{\text{Hall}} \frac{I B_z}{p_{\square} \cdot q} = K_{\text{Hall}} \cdot I \cdot B_z$$

Avec  $I$  l'intensité du courant en A,  $B_z$  l'intensité du champ magnétique en T,  $p_{\square}$  la densité surfacique de porteurs en  $\text{cm}^{-2}$ ,  $q$  la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C),  $K_{\text{Hall}}$  la constante de Hall en  $\Omega \cdot \text{T}^{-1}$  telle que

$$\text{Équation II.9 : } K_{Hall} = \frac{r_{Hall}}{p \cdot q},$$

où  $r_{Hall}$  est appelé facteur de Hall. Il est lié au temps de relaxation des porteurs et a été ici supposé égal à 1.

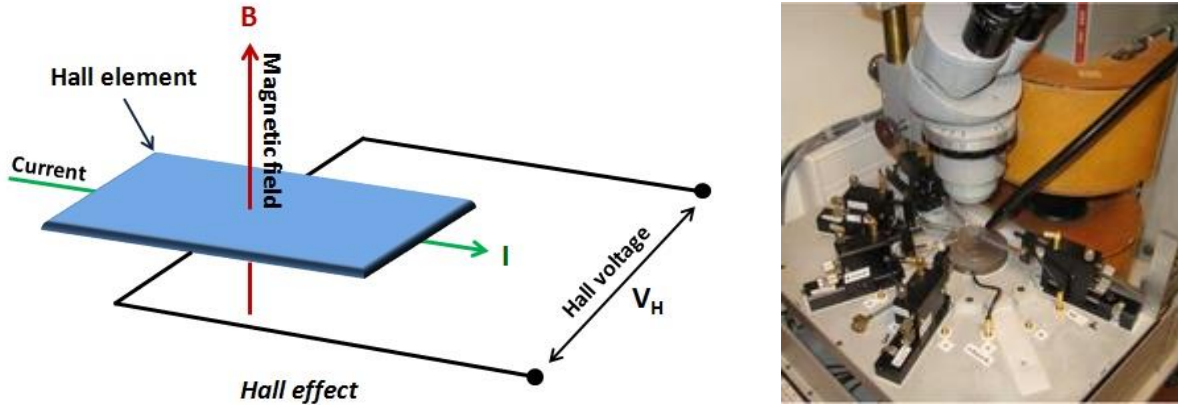


Figure II.16 : A gauche, principe de l'effet Hall. Source : <http://embedded-lab.com/blog/?p=4469>. À droite, photo du système utilisé pour ce travail de thèse (IMEP)

L'équipement utilisé (photographie ci-contre) est un équipement spécifique assemblé à l'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique (IMEP). Il dispose de 4 pointes devant être placées sur l'échantillon de manière à former un carré le plus parfait possible, et idéalement d'une taille d'au moins 5x5 mm. Cet équipement dispose également d'une bobine configurée pour générer un champ magnétique de 0,5 Tesla, dont le sens peut varier.

Une fois l'échantillon placé, des tests de conduction sont menés entre chaque couple de pointe formant les faces du carré. Le but est de vérifier que l'échantillon se comporte bien comme un conducteur ohmique dans les conditions de mesure. De plus, la résistance entre chaque couple de pointe doit être la même pour obtenir des mesures aussi précises que possible. Une fois les tests de conductivité ohmiques effectués et donnant des résultats satisfaisants, des mesures de Van de Pauw. Il s'agit d'une méthode alternative permettant de mesurer la résistivité à l'aide de 4 pointes, décrite en Figure II.17.

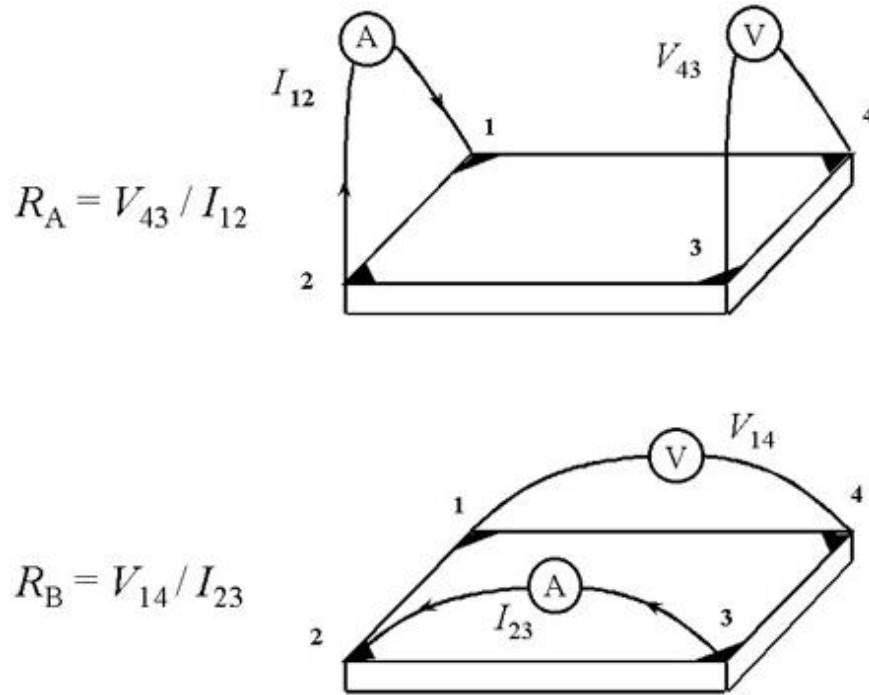


Figure II.17 : Mesures de Van der Pauw, définition de point de mesures et résistances.

Lors d'une mesure de Van der Pauw, un courant est envoyé entre deux pointes, et la tension mesurée entre deux autres. La résistance est calculée de manière classique en divisant la tension par l'intensité, et la résistivité en est déduite en connaissant l'épaisseur (qui doit donc être renseignée). La différence par rapport aux mesures de résistances 4 pointes se situe au niveau de la géométrie : les 4 pointes ne sont pas alignées mais forment ici un carré. De plus, le courant est envoyé selon un côté du carré, et la tension mesurée entre les deux points du côté opposée. Toutes les combinaisons satisfaisant ces conditions sont testées.

Ainsi, pour un échantillon, 8 mesures de Van der Pauw sont effectuées, et tous les cas possibles sont couverts.

Une fois les mesures de Van der Pauw effectuées, l'échantillon doit être placé au niveau de la bobine afin d'être placé sous le champ magnétique. Les mesures de Hall proprement dites peuvent alors débuter. Cette fois encore, 8 mesures sont effectuées afin de couvrir tous les cas possibles et de s'assurer que les mesures obtenues sont fiables.

L'appareil sépare les mesures en fonction du sens du champ magnétique. Pour chaque sens, il utilise les 4 mesures correspondantes pour calculer la résistance de Hall moyenne. Les deux valeurs doivent être proches pour que la mesure puisse être considérée comme exploitable. L'appareil utilise les 8 mesures pour calculer la densité de porteurs de charge et leur mobilité.

Pour les mesures d'effet Hall à température variable, l'appareil utilisé est un système HMS 500 d'ECOPIA. Cet appareil se trouve à l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES) et les mesures ont été effectuées par Stéphane BROCHEN. Cet appareil fonctionne en géométrie Van der Pauw. Les contacts se font par pression sur la surface avec des pointes en or. Il permet d'obtenir des basses températures grâce à l'azote liquide. La plage de température utilisable est de 77K-350K. L'intensité du champ magnétique est de 0,55 T.

Chapitre III : Couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$   
non dopé obtenues par MOCVD

## Chapitre III : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O non dopé obtenues par MOCVD

<b>III.1) Précurseurs utilisés.....</b>	<b>81</b>
<b>III.2) Série n°1 : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O déposées sur silicium (100).....</b>	<b>85</b>
III.2.a) Influence de la fréquence d'injection.....	89
III.2.b) Influence de la température .....	90
III.2.c) Influence de la pression partielle d'oxygène .....	96
III.2.d) Influence de la concentration de précurseur .....	101
III.2.e) Influence de la pression totale .....	104
III.2.f) Influence du précurseur de cuivre.....	107
III.2.g) Influence de l'assistance UV.....	109
III.2.h) Conclusion de la série 1 : Dépôts sur silicium.....	111
<b>III.3) Série n°2 : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si-SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>112</b>
III.3.a) Comparaison des deux substrats .....	112
III.3.b) Influence de la température .....	114
III.3.c) Influence de la concentration de précurseur et de la pression partielle d'oxygène .....	117
III.3.d) Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène .....	127
III.3.e) Dépôts avec le Cu(TMHD) <sub>2</sub> .....	139
Conclusion de la série 2 : Couches minces de Cu <sub>2</sub> O déposées sur Si-SiO <sub>2</sub> .....	143
<b>Couches minces de Cu<sub>2</sub>O non dopées : Conclusion.....</b>	<b>144</b>

L'objet de ce chapitre est de présenter la synthèse par MOCVD de couches minces de Cu<sub>2</sub>O ou oxyde cuivreux, en particulier l'influence des paramètres de dépôt sur leur morphologie et leurs propriétés structurales. Plus concrètement, nous cherchons à déterminer les conditions de dépôt permettant d'obtenir des couches comportant la phase Cu<sub>2</sub>O pure. Ces résultats constitueront la ligne de référence pour les études de dopage réalisées dans les **chapitres IV et V**. En effet, afin que l'étude du dopage des couches de Cu<sub>2</sub>O soit pertinente, il est important de connaître le comportement de ces couches sans dopage obtenues dans les mêmes conditions de dépôt, afin de réaliser une étude comparative des propriétés structurales et fonctionnelles. Outre les paramètres de dépôts caractéristiques de la MOCVD (température, pression partielle d'oxygène et concentration de précurseur), nous aborderons l'influence du substrat et de l'assistance par des UV pendant le dépôt sur la vitesse de dépôt, la morphologie et la composition des couches.

### III.1) Précurseurs utilisés

L'une des questions primordiales en MOCVD est celle du choix du ou des précurseurs utilisés, car toute la chimie du dépôt et donc les résultats obtenus sont conditionnés par ce choix. Puisque nous cherchons à déposer le matériau Cu<sub>2</sub>O, il est nécessaire, au minimum, de disposer d'un précurseur de cuivre et d'un précurseur d'oxygène. Pour l'oxygène, la solution est relativement simple puisqu'il suffit d'envoyer de l'oxygène gazeux dans le réacteur. Pour le cuivre, en revanche, le choix est plus large et il faut établir des critères de sélection. Il peut par exemple s'agir de critères de coût, de propriétés physiques (solubilité dans tel ou tel solvant, volatilité, température de fusion et de décomposition) et/ou chimiques, ou de comparaison avec la littérature. L'objet de cette partie est de présenter les précurseurs utilisés dans ce chapitre et d'expliquer les raisons ayant conduit à leur sélection.

Les précurseurs de cuivre sélectionnés sont le bis(1,1,1-trifluoroacétylacétonate) de cuivre (II), le bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate) de cuivre (II), et le bis-acétylacétonate de cuivre (II) ou Cu(acac)<sub>2</sub> (*Figure III.1*). La description de leurs propriétés physiques provient du fournisseur Strem Chemicals (à l'exception des courbes ATG) et ont été établies à pression atmosphériques.

Ces trois précurseurs appartiennent à la famille des bétadiketones, très utilisée dans les procédés MOCVD, MOD (Metalorganic Decomposition), ou sol-gel[167]. Il sont aussi utilisés dans des applications diverses et variées telles que : antioxydants pour huile ou graisse de moteur, purification des métaux[168], préservation de résines époxy[169], ou synthèse de nanotubes de carbones[170].

Tableau III.1 : Propriétés physiques des précurseurs utilisés

	Cu(TFfacac) <sub>2</sub>	Cu(TMHD) <sub>2</sub>	Cu(acac) <sub>2</sub>
N°CAS	14324-82-4	14040-05-2	13395-16-9
Coût (100g, STREM)	832 €	2416 €	72 €
Apparence	Solide bleu pourpre	Solide bleu nuit	Solide bleu
Masse molaire	369,70 g.mol <sup>-1</sup>	430,05 g.mol <sup>-1</sup>	261,77 g.mol <sup>-1</sup>
Température de fusion	194-196°C	198°C	284°C
Température de décomposition	260°C	315°C	284°C
Pression de vapeur	140 °C/0,1 mm	88 °C/0,05 mm	78 °C/0,05 mm
Solubilité	Insolubles dans l'eau. Solubles dans certains solvants organiques.		
Stabilité à l'air	Stables		
Toxicité	Nocifs par inhalation, contact avec les yeux ou la peau, et par ingestion.		

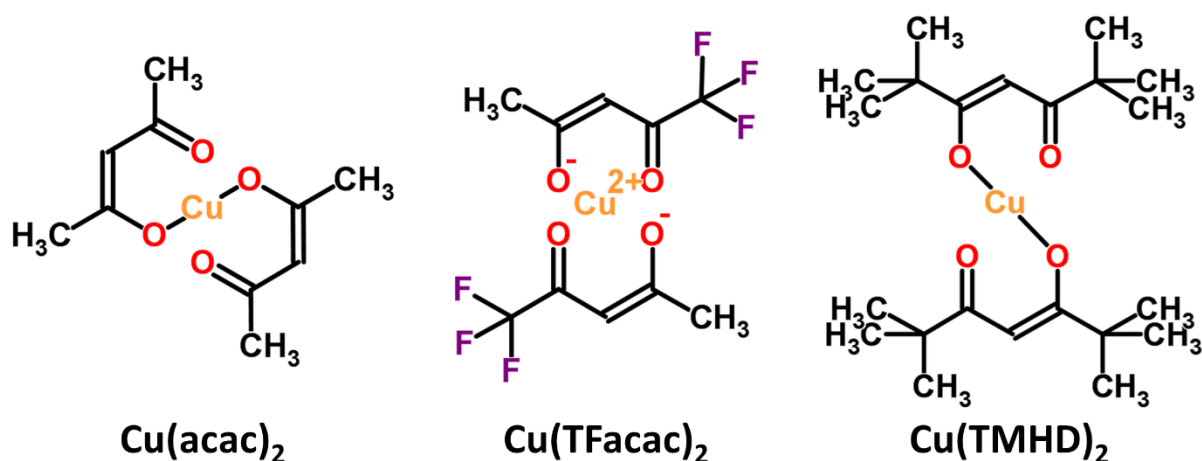


Figure III.1 : Formule topologique des précurseurs utilisés. Gauche :  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ . Milieu :  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$ . Droite :  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$

**a)** Le bis(1,1,1-trifluoroacétylacétonate) de cuivre ou  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$ , de n°CAS 14324-82-4 est un solide de couleur bleu pourpre de masse molaire  $369,70 \text{ g.mol}^{-1}$  et insoluble dans l'eau. Il est stable à l'air avec, sous pression atmosphérique, une température de fusion de  $194\text{-}196^\circ\text{C}$ , une pression de vapeur de  $140^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$  et une température de décomposition de  $260^\circ\text{C}$ . Il est nocif par inhalation et contact avec les yeux ou la peau, pouvant causer des irritations des zones concernées. Le risque le plus important étant d'inhaler la poudre, des précautions, en particulier le port d'un masque, doivent être prises afin d'éviter cela. Utilisé en solution dans des solvants organiques, le risque d'inhalation devient minime et les précautions à prendre sont les mêmes que celles liées au solvant. Ce composé est également nocif par ingestion, pouvant causer vomissements, fatigue, voire dans des cas graves anémie, convulsions et coma. Ces symptômes sont génériques par rapport aux composés de cuivre.

Ce composé peut réagir en présence d'agents réducteurs, d'acétylène ou d'azotures, pouvant alors former du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des vapeurs organiques, des vapeurs organiques fluorées et des oxydes de cuivre.

La Figure III.2 représente les courbes d'évaporation de ce précurseur obtenues par analyse thermogravimétrique ou ATG, pour une atmosphère d'air (courbe bleu) et d'argon (courbe rouge). Pour les deux gaz, une perte de masse significative commence à s'observer à partir de  $180^\circ\text{C}$ , lorsque la température s'approche de la température de fusion. Elle devient très importante et stagne vers  $240^\circ\text{C}$ , après quoi elle continue de diminuer lentement. L'évaporation est donc terminée à  $240^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire avant que la température de décomposition ( $260^\circ\text{C}$ ) soit atteinte. Un épaulement est toutefois constaté entre  $240$  et  $290^\circ\text{C}$ , uniquement avec l'air, ce qui pourrait traduire la présence de réactions entre le précurseur et l'air. Sous argon, l'évaporation se fait proprement et aucun épaulement n'est observé. L'évaporation propre sous argon (utilisé comme gaz porteur dans le cadre de ces travaux) est complète avant que la température de décomposition ne soit atteinte, ce qui valide le fait que le  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  est un bon candidat pour utilisation en tant que précurseur de MOCVD.

**b)** Le bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate) de cuivre (II) ou  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$ , de n° CAS 14040-05-2, est un solide de couleur bleu nuit de masse molaire  $430,05 \text{ g.mol}^{-1}$  et insoluble dans l'eau. Il est stable à l'air avec, sous pression atmosphérique, une température de fusion de  $198^\circ\text{C}$ , une pression de vapeur de  $88^\circ\text{C}/0,05 \text{ mm}$  et une température de décomposition de  $315^\circ\text{C}$ . Sa toxicité et sa dangerosité sont similaires au  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$ , excepté que sa décomposition ne produit pas de composé fluoré.

c) Le bis-acétylacétonate de cuivre (II) ou  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , de n° CAS 13395-16-9, est un solide de couleur bleu de masse molaire  $261,77 \text{ g.mol}^{-1}$  et insoluble dans l'eau. Il est stable à l'air avec, sous pression atmosphérique, une température de fusion de  $284^\circ\text{C}$ , identique à sa température de décomposition, et une pression de vapeur de  $78^\circ\text{C}/0,05 \text{ mm}$ . Sa toxicité et dangerosité sont similaires au  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$ .

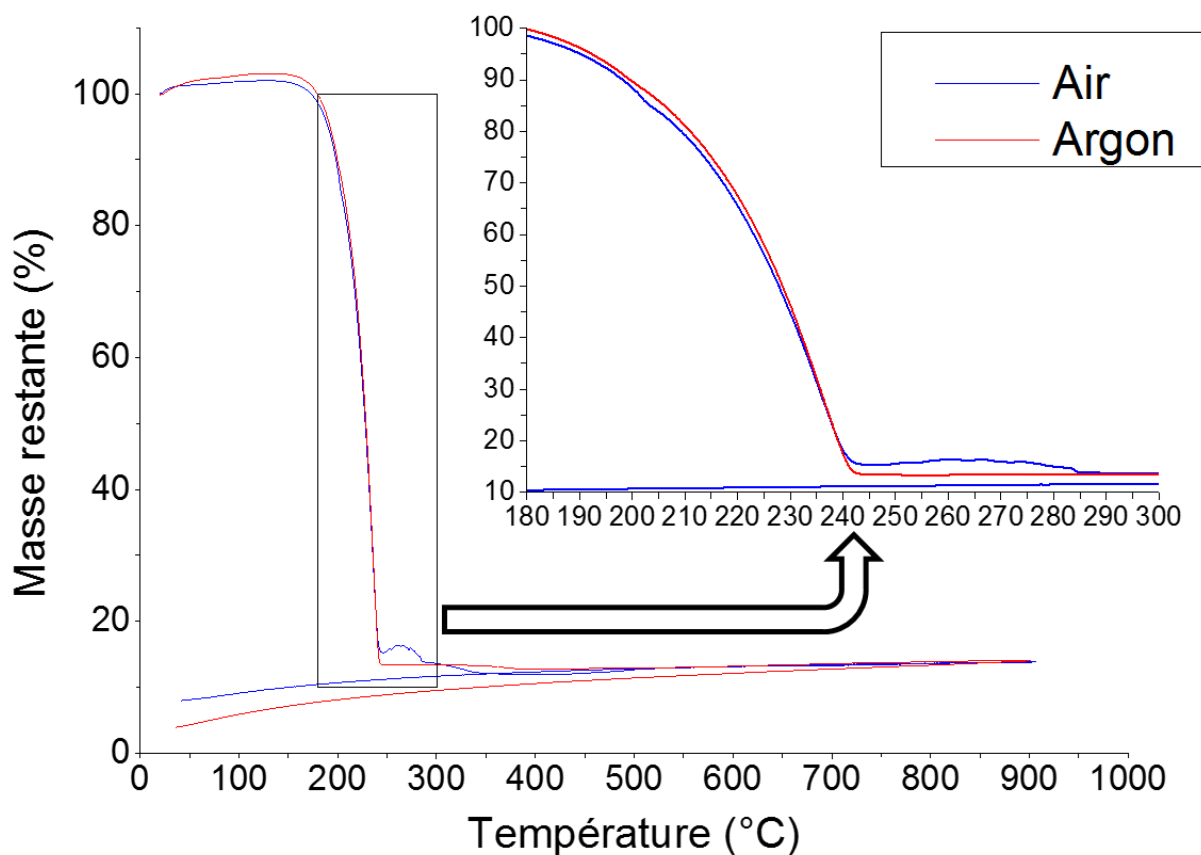


Figure III.2 : Courbes ATG du  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  obtenues en chauffant sous pression atmosphérique jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  puis en laissant refroidir. Rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Dans notre cas, ce sont les propriétés physiques de ces précurseurs qui ont conduit à leur sélection, notamment leur stabilité et volatilité. La température de fusion des précurseurs doit être relativement basse (ne pas excéder  $200^\circ\text{C}$  puisque les injecteurs sont chauffés à  $225^\circ\text{C}$  (cf. paragraphe II.1.d)), afin de faciliter l'évaporation totale). La température de décomposition doit également être supérieure à la température d'évaporation, mais pas trop élevée car le dépôt ne peut avoir lieu que si le précurseur réagit à la surface du substrat : le porte-substrat doit être chauffé à une température supérieure à la température de décomposition du précurseur. Ainsi plus la température de décomposition du précurseur est basse, moins il est nécessaire de chauffer le porte-substrat. Enfin, le précurseur utilisé doit également être soluble dans un solvant le moins réactif et toxique possible. Un précurseur mal dissous soit pourra boucher la ligne, soit ne s'évaporer pas, soit réagira difficilement avec le substrat (pouvant aller jusqu'à se déposer sur celui-ci sans avoir réagi). Tout cela conduit à des dépôts de moindre qualité.

Parmi les solvants disponibles se trouvent notamment des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, propan-1-ol et propan-2-ol), des cétones (acétone, acétylacétone), des éthers (monoglyme, diméthylether et tétrahydrofurane (THF)), des composés aromatiques (xylène et toluène) et des acides organiques (acide éthanoïque, acide propionique).



-Les alcools, les cétones et les acides carboxyliques, assez proches chimiquement des bêta-dicétones, peuvent les dissoudre assez facilement. Toutefois, les cétones s'avèrent être soit toxiques (acétylacétone), soit particulièrement volatiles et réactives (acétone), les rendant dangereuses à utiliser en MOCVD. De même, les acides carboxyliques sont corrosifs et pourraient également endommager le réacteur. Les alcools sont moins dangereux. L'éthanol est toutefois un peu problématique car sa forme classique contient de l'eau (or nous cherchons à éviter sa présence dans le réacteur), et sa forme anhydre est très difficile à manipuler et tend à s'hydrater très facilement. Le butan-1-ol s'avère être un bon candidat.

-Les éthers sont d'excellents solvants, en particulier le THF, mais ils sont aussi particulièrement volatils et extrêmement inflammables.

-Les composés aromatiques sont plus stables, mais sont aussi plus toxiques. Le toluène est notamment un composé CMR dont la manipulation présente des dangers réels pour la santé sur le long terme, il est donc préférable de l'éviter. En revanche, le xylène présente une toxicité moindre et s'avère donc un choix plus raisonnable. Il s'agit d'un composé relativement stable dû à la présence d'un noyau aromatique et ne possédant pas d'atome d'oxygène, ce qui est supposé lui conférer un rôle plus passif dans la réaction (il peut arriver que des atomes d'oxygène issus de solvant participent à la réaction) et une dangerosité moindre. Avec une température d'ébullition de l'ordre de 140°C (variable selon la composition isomérique), il serait donc facilement évaporé une fois injecté.

Les tests de solubilités du Cu(TMHD)<sub>2</sub>, Cu(TFacac)<sub>2</sub> et Cu(acac)<sub>2</sub> ont été réalisés avec le xylène et le butan-1-ol, mais aussi l'éthanol, le toluène, le THF, l'acétylacétone et l'acide propionique dans le cas du Cu(acac)<sub>2</sub> (Tableau III.2). Les tests ont été faits pour une concentration de 0,1M. Cette concentration est plus élevée que les concentrations envisagées lors des dépôts.

Chaque test a été réalisé en prélevant la masse de précurseur nécessaire pour disposer de 20 ml de solution à 0,1M, avant de la placer dans un bécher ou une fiole jaugée et d'ajouter du solvant jusqu'à obtenir 20 ml de mélange. À ce stade les mélanges étaient des suspensions laissées sous agitation toute la nuit. Le lendemain, l'agitation était arrêtée et la suspension (ou solution suivant les cas) laissée à reposer quelques heures. Si la suspension était devenue une solution limpide et qu'il n'y avait aucun dépôt au fond du bécher ou de la fiole jaugée, alors le test était considéré comme positif. Dans le cas contraire (suspension ou solution avec dépôt) le test était considéré comme négatif. Les mentions du tableau ci-dessous concernant le degré de dissolution ("très peu", "peu", "assez peu" ou "presque") sont basées sur des observations visuelles de la coloration de la solution d'une part et la quantité de dépôt présente d'autre part.

Tableau III.2 : Solubilité à 0,1M différents précurseurs dans différents solvants

Solvant	Cu(acac) <sub>2</sub>	Cu(TFacac) <sub>2</sub>	Cu(TMHD) <sub>2</sub>
<b>Xylène</b>	Très peu dissous	Presque dissous	Dissous
<b>Butan-1-ol</b>	Très peu dissous	Dissous	Non testé
<b>Ethanol</b>	Peu dissous	Non testé	
<b>Toluène</b>	Non dissous		
<b>THF</b>	Peu dissous		
<b>Acétylacétone</b>	Peu dissous		
<b>Acide propionique</b>	Assez peu dissous		

Il apparaît que le Cu(acac)<sub>2</sub> se dissout très mal dans l'ensemble des solvants testés. Des tests rapides de dépôt ont malgré tout été tentés mais ont bouché la ligne et les injecteurs. Pour cette raison, ce précurseur a été totalement abandonné.

Le Cu(TFfacac)<sub>2</sub> et le Cu(TMHD)<sub>2</sub> s'avèrent bien plus faciles à dissoudre, notamment dans les solvants les plus intéressants qui sont le xylène et le butan-1-ol. Le Cu(TMHD)<sub>2</sub> est le plus soluble et se dissout à 0,1M, alors que le Cu(TFfacac)<sub>2</sub> est en grande partie dissous bien que des restes de précipités sont encore présents à 0,1M. Des tests complémentaires ont permis d'établir que les deux précurseurs étaient solubles à 0,05M dans le xylène, faisant du xylène un solvant utilisable pour ces deux précurseurs.

Puisque les deux précurseurs sont solubles dans le xylène, ce sont donc leurs propriétés thermodynamiques qui ont permis de trancher entre les deux : les températures de fusion et de décomposition. Pour rappel, ces deux températures doivent être les plus basses possibles.

Tableau III.3 : Températures de fusion et de décomposition des deux précurseurs.

	Cu(TFfacac) <sub>2</sub>	Cu(TMHD) <sub>2</sub>
<b>Température de fusion</b>	194-196°C	198°C
<b>Température de décomposition</b>	260°C	315°C

Si les deux précurseurs ont des températures de fusion voisines, le Cu(TMHD)<sub>2</sub> est stable à une température de 55°C supérieure au Cu(TFfacac)<sub>2</sub>. Il en résulte que le Cu(TFfacac)<sub>2</sub> devrait nécessiter des températures de porte-substrat moins élevées pour des vitesses de dépôt similaires, le rendant plus intéressant d'un point de vue énergétique.

Par ailleurs, le Cu(TMHD)<sub>2</sub> était utilisé dans le cadre des travaux de la thèse d'Afzal Khan[1]. Lors du dépôt de couches mixtes contenant du cuivre et du strontium, l'utilisation du Cu(TMHD)<sub>2</sub> aboutissait à la formation de carbonate de strontium SrCO<sub>3</sub>, phase indésirable qui nécessitait des recuits à haute température (600°C) pour être éliminée. L'utilisation d'un précurseur halogéné pourrait modifier la chimie de la réaction de dépôt et donc, lors du dopage au strontium, éviter la formation de la phase carbonate.

Fort de l'ensemble de ces considérations, le Cu(TFfacac)<sub>2</sub> a été retenu, dans un premier temps, comme principal précurseur utilisé.

### III.2) Série n°1 : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O déposées sur silicium (100)

La série de dépôts de Cu<sub>2</sub>O n°1 a été effectuée sur substrat de silicium orienté (100) dans les conditions opératoires résumées dans le *Tableau III.4*. Le but de cette série était d'obtenir des couches minces de Cu<sub>2</sub>O sur silicium et de déterminer les conditions de dépôt optimales, avant de déposer également des couches minces sur verre. Le choix du silicium comme premier substrat s'explique pour des raisons avant tout techniques : les wafers de silicium constituent un substrat courant en micro-électronique et sont faciles à obtenir et à manipuler, ce qui leur confère un intérêt certain dans le cadre

d'applications industrielles. Néanmoins, le silicium étant lui-même conducteur, il n'est pas possible de mesurer convenablement la résistivité des couches obtenues sur ce substrat, car celui-ci court-circuiterait les mesures qui donneraient des résistivités moins élevées que celles de la couche d'oxyde de cuivre. De plus, le silicium est opaque à la lumière visible et la transmittance des couches ne peut donc pas être mesurée sur ce substrat. Ceci explique la nécessité de dépôts ultérieurs sur verre, qui est isolant et transparent.

Les paramètres variables les plus importants sont la concentration de précurseur, la température du porte-substrat et la pression partielle d'oxygène. La pression totale ainsi que la fréquence d'injection ont été variées également, et cela a permis, sans ambiguïté, de déterminer leurs valeurs optimales (dites valeurs standards par la suite).

Les couches minces ainsi obtenues ont été caractérisées par imagerie MEB, diffraction des rayons X et spectroscopie FTIR. Pour chaque condition, le dépôt a été effectué deux fois, une fois sans et une fois avec assistance UV.

Tableau III.4 : Conditions opératoires pour la série de dépôts de Cu<sub>2</sub>O n°1

Paramètre	Valeur
Précurseur	Cu(TFacac) <sub>2</sub> ,
Concentration	0,005-0,02 mol.l <sup>-1</sup>
Flux de précurseur	0,5 g.min <sup>-1</sup> (35 ml/h)
Fréquence d'injection	3-10 Hz (Standard <b>5 Hz</b> )
Température évaporateur	225°C
Température (porte-substrat)	225-375°C
Pression totale	15-20 torr
Pression partielle d'oxygène	<b>0-12,2 Torr</b> (Standard 6,8 Torr)
Substrat	Silicium (100)
Durée	1 heure

Un premier dépôt réalisé dans les conditions moyennes a permis d'avoir un point de départ pour les variations de paramètres et les critères à utiliser pour leur optimisation. Les conditions utilisées pour ce dépôt sont : concentration de précurseur de 0,02M, température de dépôt de 300°C, pression total de 20 Torr avec pression partielle d'oxygène de 6,8 Torr. L'évaporateur était chauffé à 225°C, la fréquence d'injection de 5 Hz, le flux d'argon de 300 sccm (uniquement pour la partie de l'évaporateur) et le flux de solution précurseur de 0,5 g.min<sup>-1</sup>.

A l'œil nu, ce dépôt présente un aspect mat (*Figure III.3*), ce qui est plutôt inhabituel pour des couches minces qui ont généralement un aspect brillant et présentent des couleurs d'interférence. Des couleurs d'interférence sont effectivement visibles mais elles sont ternes.

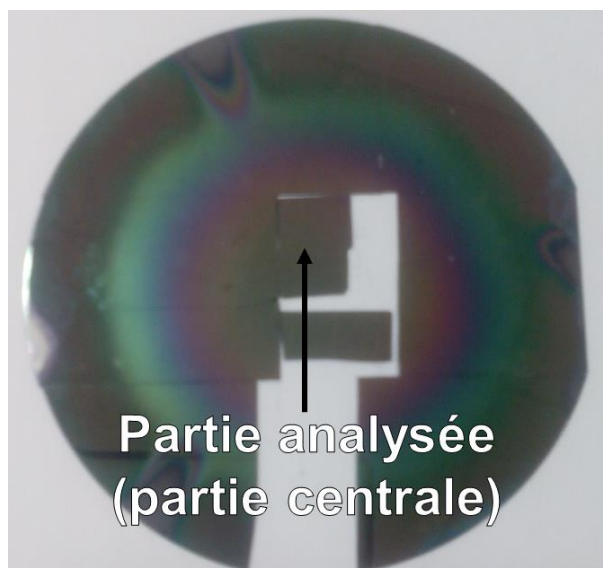


Figure III.3 : Photographie du dépôt initial. Concentration de précurseur : 0,02M. Température de dépôt : 300°C. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Fréquence d'injection : 5 Hz.

Le dépôt est également hétérogène pour ce qui est de l'épaisseur, l'épaisseur au bord (partie externe) est de quelques centaines de nanomètres alors qu'elle d'environ 100 nm au centre (partie interne). Cela peut provenir du fait que les parties externes sont situées en face de la douchette dans le réacteur. La partie interne étant homogène sur une surface plus importante, c'est cette dernière que nous avons considéré au cours des analyses qui vont suivre.

Le caractère mat de cette couche s'explique par sa non-homogénéité constatée en imagerie MEB (Figure III.4) : la couche n'est pas continue et des zones sans dépôt sont visibles. Par ailleurs, des excroissances sont visibles sur la couche, ainsi que des particules isolées dans les zones sans dépôt.

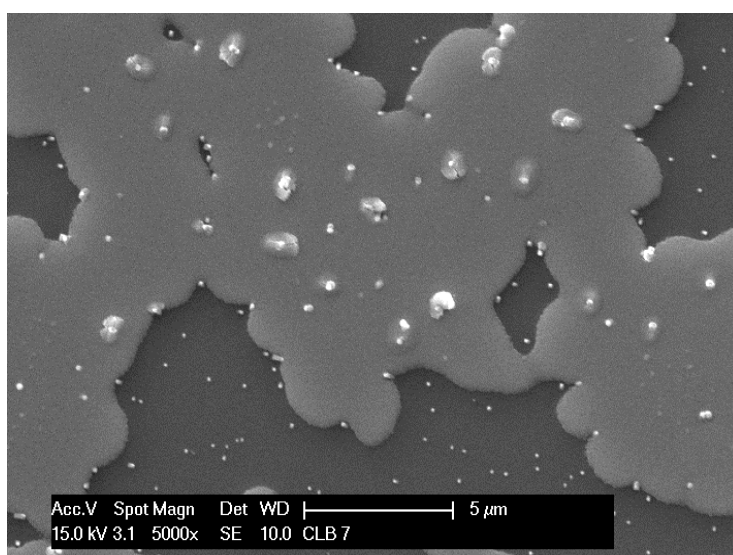


Figure III.4 : Image MEB du dépôt initial. Concentration de précurseur : 0,02M. Température de dépôt : 300°C. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Fréquence d'injection : 5 Hz.

Concernant la composition en éléments, l'analyse EDX (Figure III.5) montre que l'échantillon ne contient pas de fluor, dont la présence était une crainte inhérente à l'utilisation d'un précurseur fluoré.

Les éléments détectés sont l'oxygène, le cuivre et le silicium. Un pic est également visible vers 3,5 eV. Il s'agit d'un artefact, plus précisément du pic double du silicium dont la raie K<sub>α</sub> se situe à 1,74 eV d'après la base de données du logiciel utilisé. Le double donne 3,48 eV ce qui correspond bien à la position de l'artefact, à 0,1 eV prêt. Ce type d'artefact apparait lorsque deux photons X arrivent simultanément au niveau du détecteur, qui ne peut les distinguer et les compte comme un seul photon d'énergie égale à la somme des deux. Ceci se produit surtout lorsque le taux de comptage est élevé.

La diffraction des rayons X ainsi que la spectroscopie FTIR (Figure III.6) montrent que la couche est bien constituée de Cu<sub>2</sub>O, et qu'aucune autre phase n'est détectée.

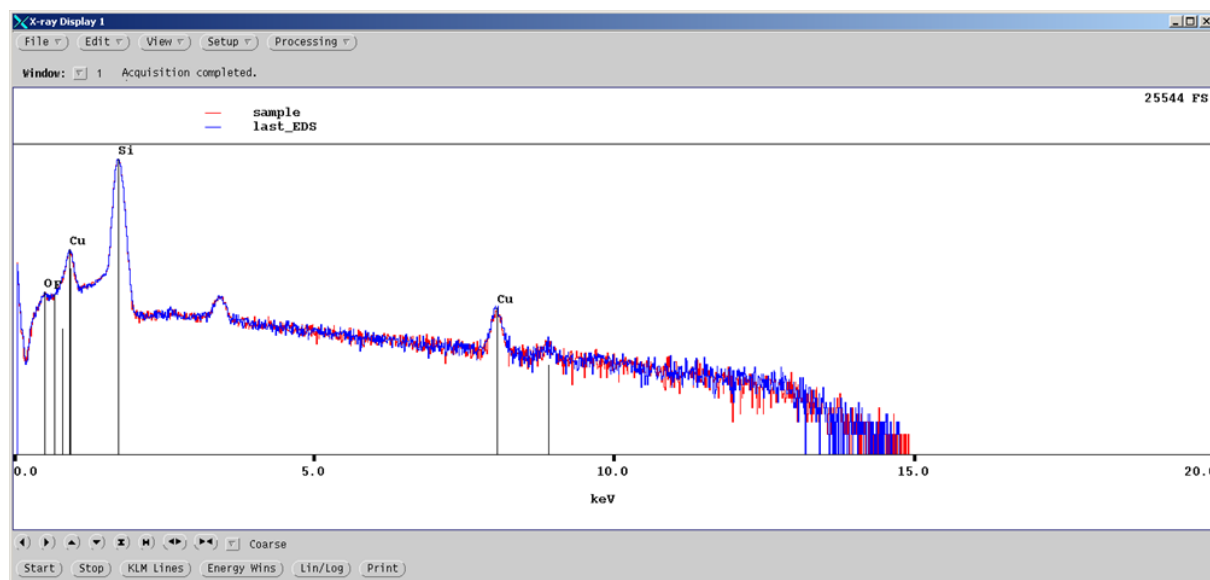


Figure III.5 : Spectre EDX du dépôt initial. Concentration de précurseur : 0,02M. Température de dépôt : 300°C. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Fréquence d'injection : 5 Hz.

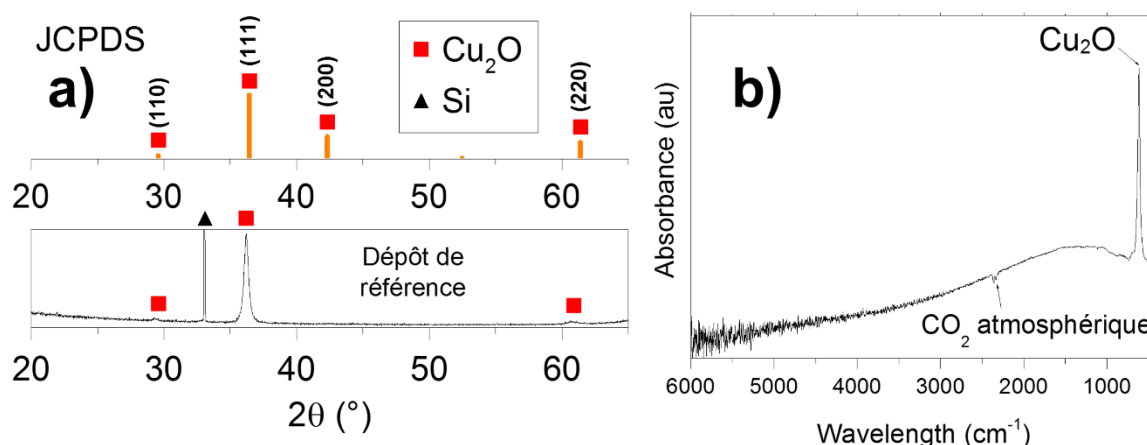


Figure III.6 : Diagramme de diffraction X (a) et spectre FTIR (b) du dépôt initial. Pour le diagramme de DRX, la fiche JCPDS n°04-007-9767, correspondant au Cu<sub>2</sub>O, est donnée à titre de référence. Concentration de précurseur : 0,02M. Température de dépôt : 300°C. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Fréquence d'injection : 5 Hz.

Les pics observés en diffraction des rayons X se situent à une valeur de 2θ de 36,4° correspondant à la réflexion (111) du Cu<sub>2</sub>O selon la fiche JCPDS n°04-007-9767, et un pic vers 33° à la réflexion (200) du substrat de silicium, raie interdite qui donne une diffraction par diffractions multiples dans le réseau

de silicium lorsque celui-ci est orienté selon certains angles spécifiques, rendue possible par le fort caractère diffractant du wafer de silicium et la rotation permanente de l'échantillon[171]. Il est à noter une texturation (111) puisque le pic (111) du Cu<sub>2</sub>O est proportionnellement plus intense que les pics (200) et (220) comparé à la fiche JCPDS. En particulier, le pic (200) est absent.

Le spectre FTIR mesuré par transmission montre un unique pic d'absorption à 615 cm<sup>-1</sup> dans la gamme spectrale mesurée qui était 380-6000 cm<sup>-1</sup>, et qui correspond à des vibrations d'élongation de la liaison Cu-O de l'oxyde Cu<sub>2</sub>O d'après la littérature[144,172]. Un faible doublet est détecté vers 2400 cm<sup>-1</sup> et correspond au CO<sub>2</sub> atmosphérique, et non à la couche. Dans la mesure où ce spectre affiche un pic unique à 615 cm<sup>-1</sup>, pour la suite, nous présenterons uniquement les résultats sur l'intervalle 400-1000 cm<sup>-1</sup>, permettant une meilleure visibilité. La mesure a toujours été faite sur l'intervalle complet (380-6000 cm<sup>-1</sup>) mais aucun pic (si ce n'est parfois le doublet dû à CO<sub>2</sub>) n'a été détecté en dehors de l'intervalle 1000-400 cm<sup>-1</sup>.

L'ensemble des techniques montrent donc que nous sommes bien en présence d'un échantillon de Cu<sub>2</sub>O. Néanmoins, la couche n'est pas homogène et des optimisations s'avèrent donc nécessaires. En effet, pour disposer des meilleures propriétés possibles, les couches doivent être totalement continues, car toute discontinuité est un frein à la conduction électrique.

#### III.2.a) Influence de la fréquence d'injection

Faire varier la fréquence d'injection permet de s'assurer que les conditions d'évaporation sont bien optimales. Partant d'une fréquence d'injection de base de 5 Hz, des fréquences de 3 Hz et 10 Hz ont également été testées. A priori, le résultat attendu est l'existence d'une fréquence d'injection minimale à partir de laquelle augmenter celle-ci n'exerce plus d'influence positive. En-dessous de cette fréquence, l'évaporation n'est pas optimale, car comme le temps d'ouverture est ajusté pour garantir un débit massique de liquide constant de 0,5 g.mn<sup>-1</sup>, à fréquence d'injection plus faible, le temps d'ouverture augmente et conduit à l'injection de gouttes plus grosses dans l'évaporateur. Au-delà d'un certain seuil, si les gouttes sont trop grosses, leur évaporation n'est plus optimale, ce qui peut avoir des conséquences néfastes sur les couches, tel que des inhomogénéités ou présence d'impuretés.

Du point de vue de la morphologie (*Figure III.7*), il existe bien une fréquence d'injection optimale : 5 Hz. C'est en effet à cette fréquence que les couches sont les plus homogènes. Elles présentent quelques particules et quelques trous, mais en quantité moindre comparé aux autres couches. À 3 Hz, les couches sont particulièrement hétérogènes avec la présence de nombreuses particules, attribuée à une mauvaise évaporation du précurseur. À 10 Hz, la couche ressemble à celle obtenue à 5 Hz mais avec davantage de zones non déposées, ce qui pourrait venir d'une faible concentration de précurseur dans le réacteur en raison de la faible taille des gouttes injectées. Néanmoins ces résultats sont à exploiter dans le cadre de mécanismes de dépôt présentés plus tard dans ce chapitre. Nous retiendrons de ces résultats que la fréquence de 5 Hz a été définitivement adoptée comme valeur standard.

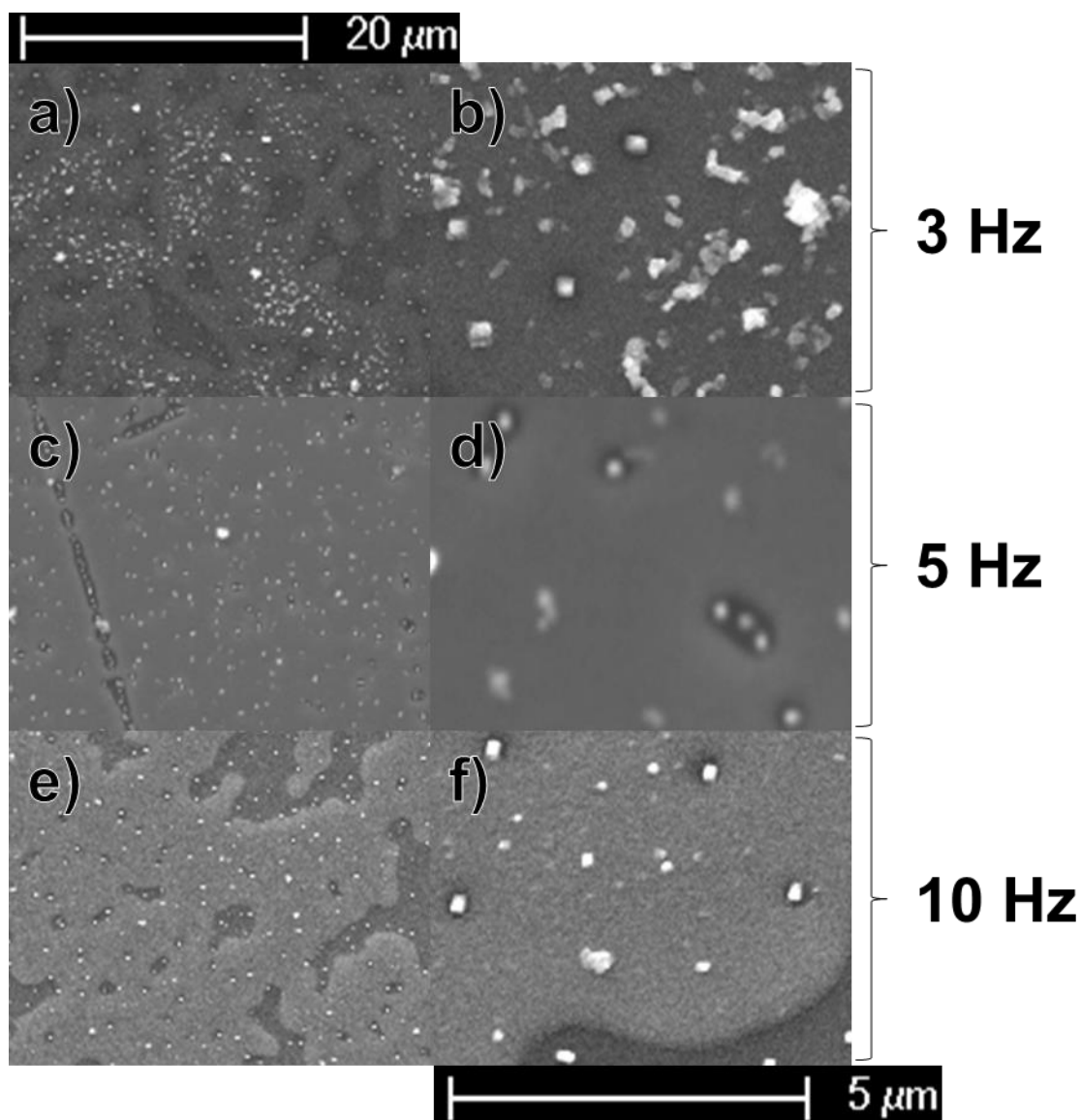


Figure III.7 : Images MEB des échantillons de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenus pour différentes fréquences d'injection (a et b : 3 Hz, c et d : 5 Hz, e et f : 10 Hz). Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr.

### III.2.b) Influence de la température

Ainsi que nous l'avons évoqué au paragraphe II.1.f), la température, et plus particulièrement la température du porte-substrat, est un paramètre très important en MOCVD. Augmenter la température peut augmenter la vitesse de dépôt, mais peut également favoriser des réactions parasites néfastes pour celui-ci. Dans le cadre de ces travaux, seule la température du porte-substrat a été modifiée. Pour cette série, elle variait entre 225°C et 325°C, et était contrôlée par un thermocouple placé à proximité du porte-substrat.

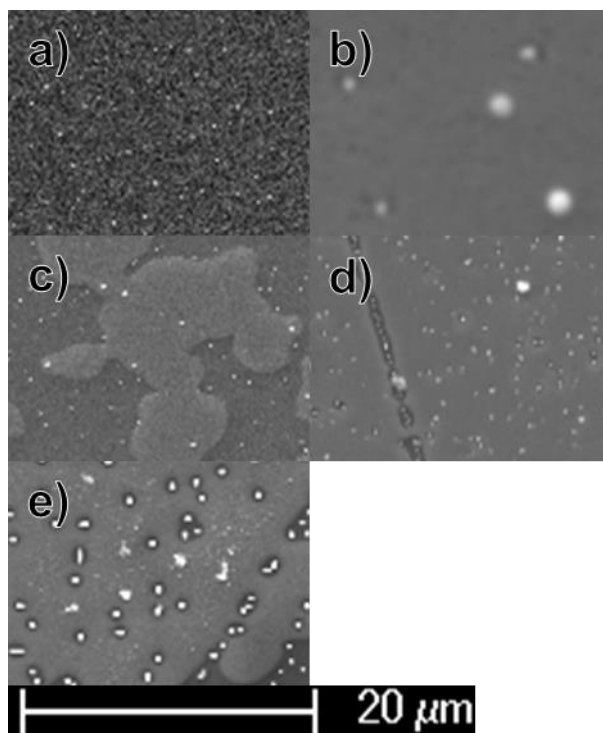


Figure III.8 : Images MEB de couches de Cu<sub>2</sub>O obtenues sur Silicium pour différentes températures de dépôt.  
(a) : 225°C, (b) : 250°C, (c) : 275°C, (d) : 300°C, (e) : 325°C ). Concentration de précurseur : 0,01M.  
Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr.

En observant les images MEB de ces couches (Figure III.8), il apparaît que la plupart d'entre elles ne sont pas continues. Afin de quantifier plus précisément le recouvrement, celui-ci a été mesuré à l'aide du logiciel *ImageJ*. Pour cela, le contraste des images a été amplifié de manière à faire apparaître toutes les zones recouvertes en blanc, et les zones non déposées en noir. Le pourcentage de recouvrement a alors été calculé en comptant les pixels blancs et noirs. De plus, pour savoir si les différences de recouvrement peuvent être associées à une différence de répartition de la matière, ou plutôt à une quantité de matière totale plus ou moins importante, les épaisseurs des différentes couches ont été mesurées par imagerie MEB en tranche. De ces deux valeurs, il a été possible de déduire une épaisseur normalisée qui rend mieux compte de la quantité de Cu<sub>2</sub>O déposée. Elle est calculée à partir de la formule :

$$\text{Équation III.1 : } \text{Épaisseur normalisée (nm)} = \text{Épaisseur (nm)} \times \text{Taux de Recouvrement}$$

L'évolution de ces paramètres avec la température de dépôt a été représentée en Figure III.9. Nous observons une augmentation de l'épaisseur normalisée presque linéaire avec la température du substrat.

Les couches ont été caractérisées par FTIR et par DRX (Figure III.10 et Figure III.11). Les résultats montrent la présence de Cu<sub>2</sub>O pour toutes les conditions de dépôt.



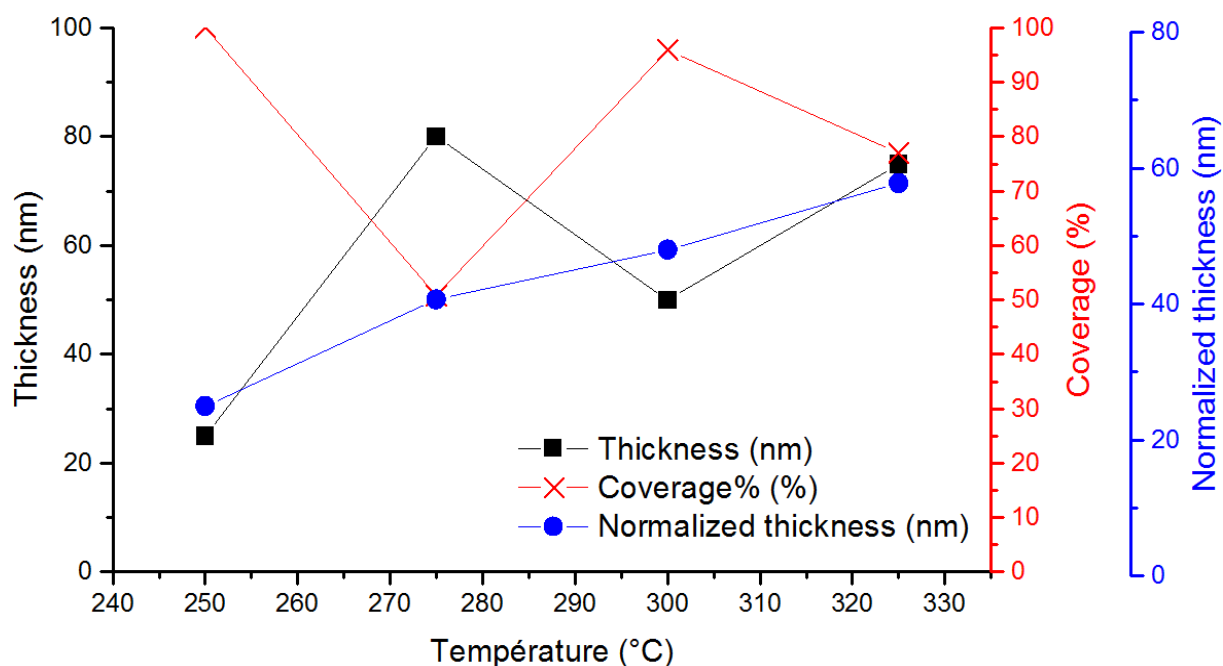


Figure III.9 : Épaisseur (noir, axe de gauche) mesuré par MEB, taux de recouvrement calculé (rouge, axe de droite) et épaisseur normalisée (bleu, axe de droite) des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues pour différentes températures de dépôt. Concentration de précurseur : 0,01M. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr.

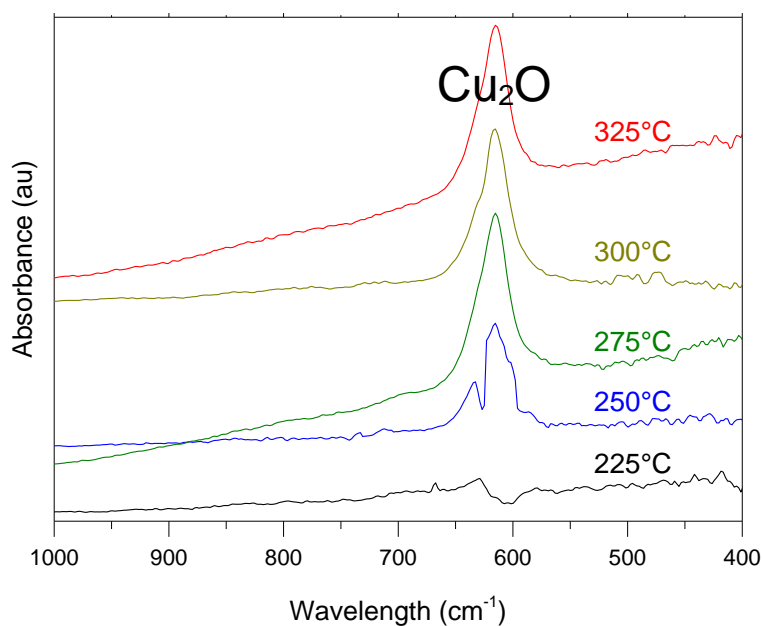


Figure III.10 : Spectres FTIR (à droite) obtenus sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées sur Si à différentes températures. Concentration de précurseur : 0,01M. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr.

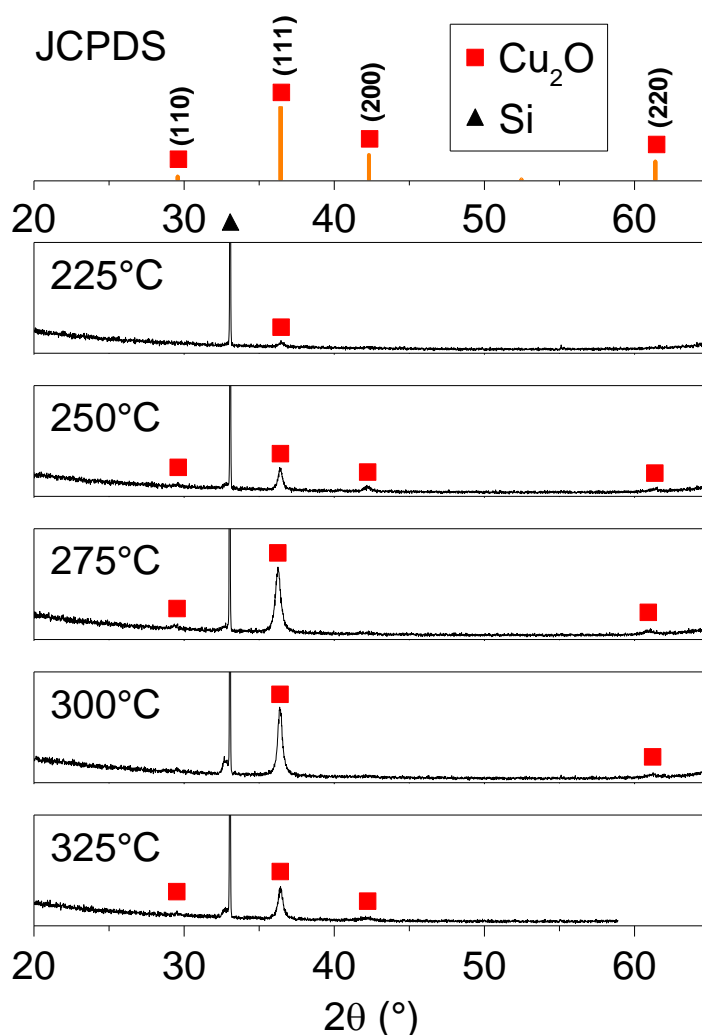


Figure III.11 : Diagrammes de DRX obtenus sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées sur Si à différentes températures. Concentration de précurseur : 0,01M. Pression totale : 20 Torr. Pression d'oxygène : 6,8 Torr.

L'ensemble des techniques de caractérisation met en évidence un rôle important de la température :

- À 225°C, il n'y a pas de dépôt observable à l'œil nu. L'imagerie MEB montre qu'en réalité, il y a bien un dépôt, mais la vitesse de dépôt est très faible, ne dépassant pas quelques nm/h, au point que l'épaisseur ne soit pas mesurable par observations en tranche. Cette faible épaisseur est confirmée par le diagramme de diffraction X, sur lequel le pic (111) du  $\text{Cu}_2\text{O}$  est visible, bien que très faible. En revanche, l'épaisseur est trop faible pour que la couche soit détectable en spectroscopie FTIR.
- À 250°C, il y a bien un dépôt, mais il est très mince (environ 25 nm). Toutefois, le recouvrement est total, et la couche est homogène même à grande échelle, ce qui n'est pas le cas pour les températures plus élevées. Le diagramme de DRX et le spectre FTIR confirment la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- À partir de 275°C, l'épaisseur normalisée augmente avec la température, mais les couches ne sont pas continues. Le recouvrement est meilleur à 300°C qu'à 275°C et 325°C, mais n'est pas de 100% contrairement à 250°C.

- À  $325^\circ\text{C}$ , un grand nombre de particules est visible. À cette température, le dépôt est particulièrement hétérogène, ce qui le rend peu intéressant du point de vue de l'optimisation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en dépit d'une épaisseur plus importante.

À ce stade, les deux températures les plus intéressantes sont  $250^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ .  $250^\circ\text{C}$  est la seule température aboutissant à un recouvrement parfait, mais l'épaisseur est très faible.  $300^\circ\text{C}$  donne le meilleur compromis entre épaisseur et recouvrement, mais celui-ci n'est pas de 100%. Ces deux températures ont constitué le point de départ de deux voies différentes d'optimisation. La première voie consiste à se placer à  $300^\circ\text{C}$  et à jouer sur l'ensemble des paramètres afin d'améliorer le recouvrement. La seconde voie consiste à se placer à  $250^\circ\text{C}$  et de tenter d'obtenir des épaisseurs plus importantes à cette température en augmentant la concentration de précurseur. Dans un premier temps, la voie explorée sera la première, à savoir tester d'autres paramètres à  $300^\circ\text{C}$ .

#### *Identification de la nature des particules*

Si des particules sont observées à toute température, c'est à  $325^\circ\text{C}$  qu'elles sont les plus importantes en nombre et en taille (*Figure III.8*). Ces particules apparaissent également plus claires que la couche en imagerie par électron rétrodiffusés (petite image en haut sur la vue de face en *Figure III.12*), indiquant un numéro atomique moyen plus important dans le volume d'interaction des électrons rétrodiffusés qui peut soit être associé à un taux de cuivre plus important (le Cu ayant un numéro atomique de 29, plus important que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  qui a un numéro atomique moyen de 22, ou que le Si qui a un numéro atomique de 14, et l'oxygène qui a un numéro atomique de 8), soit à une forte variation d'épaisseur.

Bien que ces particules soient relativement nombreuses et particulièrement orientés par rapport aux plans cristallographiques du substrat (*Figure III.12* à gauche), aucune phase autre que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la couche et le silicium du substrat n'a été observée dans les diagrammes de diffraction X (*Figure III.11*). Cela signifie que ces particules sont soit constituées de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , soit amorphes, soit présentes en quantité insuffisante pour être détectables. La spectroscopie FTIR, elle non plus, ne fait pas apparaître de pic correspondant à une phase autre que  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Observées en tranche (*Figure III.12* à droite), ces particules apparaissent comme étant de structure pyramidale, avec une hauteur d'environ 500 nm soit nettement plus que la couche qui fait une centaine de nanomètres d'épaisseur. La *Figure III.13* montre l'une de ces particules observée en microscopie électronique à transmission en champ clair. Il est à noter que la particule a pu être érodée lors de la préparation de l'échantillon pour observation, d'où le fait qu'elle n'apparaisse pas pyramidale dans cette figure. Cette particule apparaît comme étant principalement amorphe, avec une petite partie (la partie sombre) cristallisée. Il est difficile d'identifier la phase cristallisée avec précision. Par ailleurs, il apparaît que cette particule n'est pas simplement "posée" sur la couche, elle rentre même dans le substrat, cela signifie qu'une partie du substrat de silicium a réagi pour permettre à cette particule de se former telle quelle.

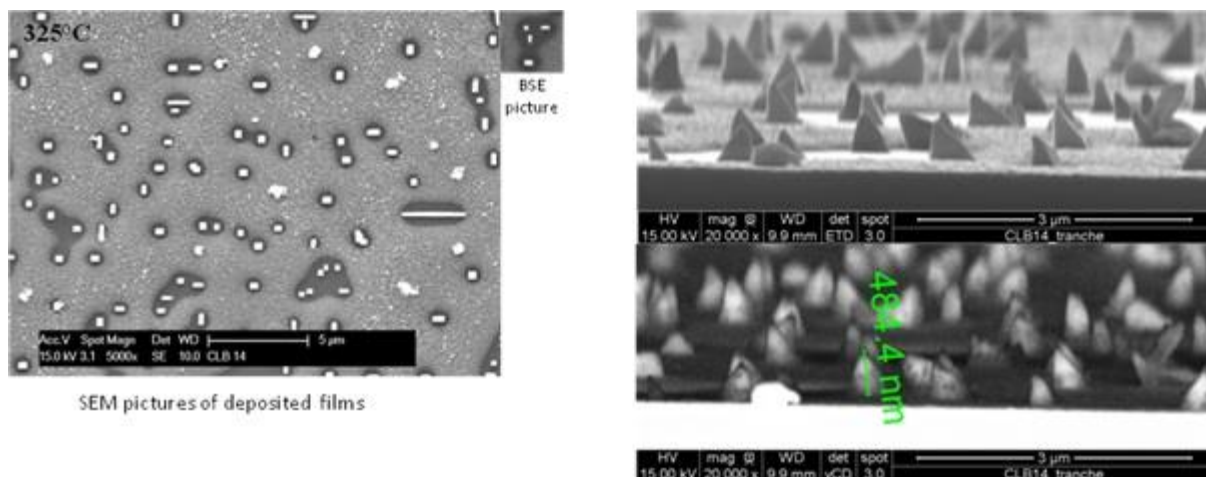


Figure III.12 : Observation des particules présentes en surface pour un dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur silicium obtenu à  $325^\circ\text{C}$ , Image MEB de la vue de face à partir des électrons secondaires (grande figure à gauche) et des électrons rétrodiffusés (sur la gauche, petite image accolé en haut à droite) et image en coupe transverse (image à droite) à partir des électrons secondaires (en haut) et à partir des électrons rétrodiffusés (en bas).

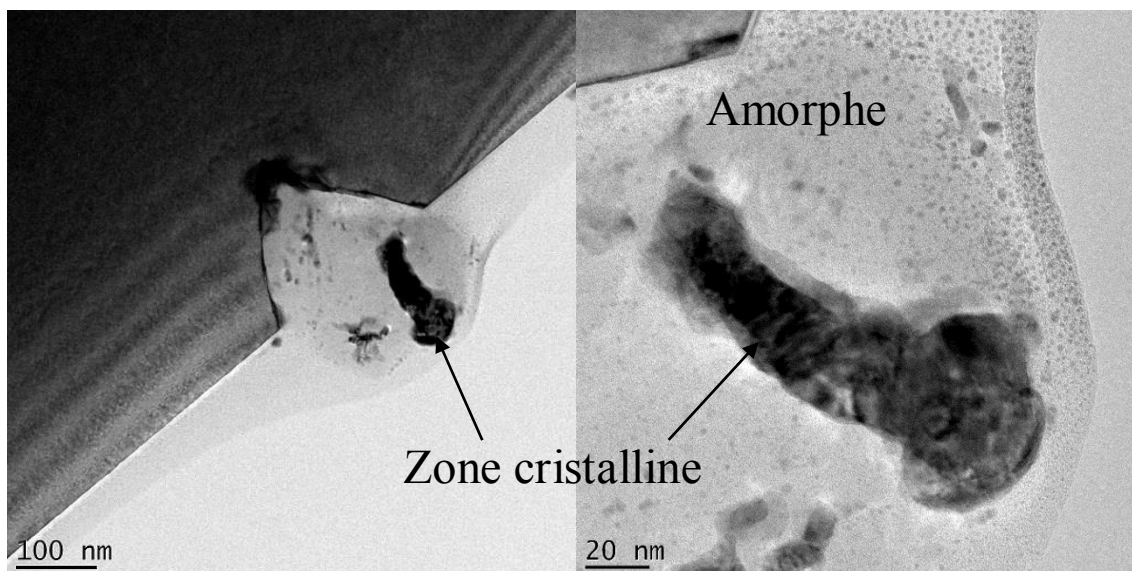


Figure III.13 : Image TEM en champ clair et en vue transverse d'une particule présente sur la surface de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposée sur silicium à  $325^\circ\text{C}$

Enfin, des analyses EDX (Figure III.14) ont été réalisées en différents points sur une particule présente dans la coupe transverse observée par TEM. Les valeurs de concentration relative de Si et Cu obtenues pour chaque point mesuré sont indiquées sur l'image TEM. L'observation générale est que ces particules sont plus riches en silicium et moins riches en cuivre que la couche, et que la distribution de silicium dans la particule diminue vers la surface de la particule. De plus, une couche d'épaisseur et composition similaire à la couche normale est présente par-dessus cette particule. L'ensemble de ces indices laissent à penser que ces particules sont constituées d'une phase mixte de cuivre et de silicium, qui pourrait être  $\text{Cu}_3\text{Si}$  ou bien une phase plus complexe et non identifiée. La thermodynamique prévoit cette possibilité, le cuivre étant légèrement soluble dans le silicium et pouvant former des alliages tels que  $\text{Cu}_3\text{Si}$ [173], néanmoins il est difficile de se situer par rapport aux diagrammes de phase de la littérature puisque le pourcentage de cuivre est difficile à évaluer, probablement non uniforme, et nous avons une source

infinie de silicium. D'ailleurs, les diagrammes de phase de la littérature concernant le système Cu-Si commencent à des températures de  $400^\circ\text{C}$ , supérieures à celles utilisées pour cette étude. Cependant, la génération de ces particules pourrait s'expliquer de la manière suivante : des particules de cuivre métallique se forment lors du dépôt et elles réagissent avec le substrat de silicium et induisant la formation donc une phase mixte Cu-Si par migration du silicium vers la surface, ce qui d'une part érode le substrat, et d'autre part fait pousser la particule vers l'extérieur. Il en résulterait donc des particules plus riches en cuivre que la couche et plus pauvres en oxygène, d'où le fait qu'elles apparaissent plus clair en imagerie BSE. La migration de silicium vers la surface conduit à un gradient de concentration de celui-ci, il n'y a donc pas de phase clairement définie, expliquant le caractère principalement amorphe de ces particules et l'impossibilité de détecter une phase par les DRX ou la spectroscopie FTIR. Cette hypothèse pourra être supportée lors de l'étude de l'effet de la pression partielle d'oxygène. Elle sera aussi confirmée lors de l'utilisation des substrats du silicium recouvert d'une couche de  $\text{SiO}_2$ .

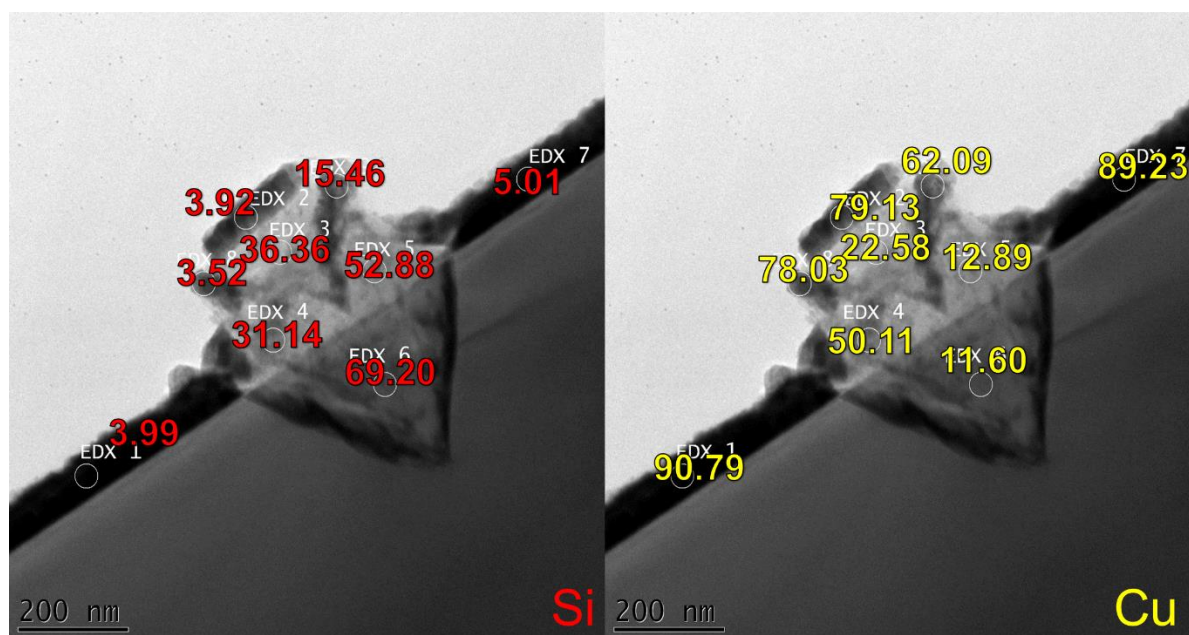


Figure III.14 : Image TEM en vue transverse d'une particule présente sur la surface de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur silicium. Les valeurs correspondent aux résultats de l'analyse EDX en concentration atomique pour le silicium (à gauche) et pour le cuivre (à droite)

### III.2.c) Influence de la pression partielle d'oxygène

La pression partielle d'oxygène est un paramètre crucial dans la mesure où l'oxygène est un réactif qui intervient directement dans la chimie du dépôt. Une variation de ce paramètre peut favoriser ou défavoriser certaines réactions, pouvant se traduire soit par des vitesses de dépôt différentes, soit par des compositions de film différentes. En particulier, un excès d'oxygène pourrait aboutir à la formation de la phase  $\text{CuO}$  et un défaut d'oxygène à la formation de cuivre métallique. Ainsi différentes valeurs de pression partielle d'oxygène ont été testées. Il s'agit des valeurs de 0 Torr, 3,2 Torr, 6,8 Torr et 12,2 Torr. Aussi, par rapport aux résultats précédents, la méthode de refroidissement des échantillons a été changée : le refroidissement n'est plus effectué sous argon à pression atmosphérique, mais sous vide. Le vide est maintenu jusqu'à ce que le porte-substrat ait atteint une température suffisamment basse ( $< 100^\circ\text{C}$ ) pour pouvoir ouvrir le réacteur et récupérer l'échantillon. Cette différence au niveau du

refroidissement peut expliquer pourquoi l'échantillon à 6,8 Torr a une morphologie différente des références des séries précédentes (300°C, 0,01M).

Les résultats confirment que la pression partielle d'oxygène exerce une influence majeure.

Sans oxygène, pression partielle de 0 Torr, il n'y a pratiquement pas de dépôt visible à l'œil nu, les substrats prennent simplement une teinte légèrement bleutée et mate. L'imagerie MEB (*Figure III.15*) montre qu'aucune couche n'est présente, nous observons uniquement des particules de quelques centaines de nanomètres de diamètre réparties sur l'ensemble du substrat. Des pics correspondant au cuivre métallique sont visibles sur les diagrammes de diffraction de rayons X (*Figure III.17*), alors qu'aucun pic n'est visible en spectroscopie FTIR (*Figure III.18*). Les particules observées en imagerie MEB seraient donc du cuivre métallique et non du Cu<sub>2</sub>O. Le fait qu'elles ne recouvrent qu'une faible partie du substrat explique la faible intensité du pic de cuivre observé en DRX. Le cuivre métallique ne donne pas de signal en spectroscopie infrarouge, il n'est donc guère étonnant d'obtenir ici des spectres plats avec cette technique.

Lorsque la pression partielle d'oxygène est faible (3,2 Torr), une couche de Cu<sub>2</sub>O est présente, bien que non continue. Des particules restent présentes, plus grandes qu'en l'absence d'oxygène avec une taille de l'ordre du micron. Des traces de cuivre métalliques sont détectées par les DRX, en plus du Cu<sub>2</sub>O.

À une pression partielle d'oxygène de 6,8 et 12,2 Torr, nous obtenons des couches, toujours non continues, de Cu<sub>2</sub>O, et moins de particules. Seule la phase Cu<sub>2</sub>O est détectée par DRX (*Figure III.17*) et FTIR (*Figure III.18*).

Comme précédemment, pour évaluer la quantité de matière déposée, nous avons mesuré l'épaisseur et le recouvrement afin de déterminer l'épaisseur normalisée (*Figure III.16*). Celle-ci s'avère être maximale à 6,8 Torr. Sans oxygène, il n'y a pas de couche de Cu<sub>2</sub>O, puisque seules des particules sont observées au MEB et la phase principalement détectée en DRX est la phase Cu. À faible pression partielle d'oxygène, la couche est moins recouverte et plus fine qu'à 6,8 Torr, probablement car une partie importante du précurseur de cuivre est incorporé dans les particules et ne participe pas à la croissance de la couche. À 12,2 Torr, l'épaisseur et surtout le recouvrement chutent.

La pression partielle de 6,8 Torr conduit aux meilleurs résultats : le recouvrement et l'épaisseur sont tous deux maximaux à cette pression partielle.



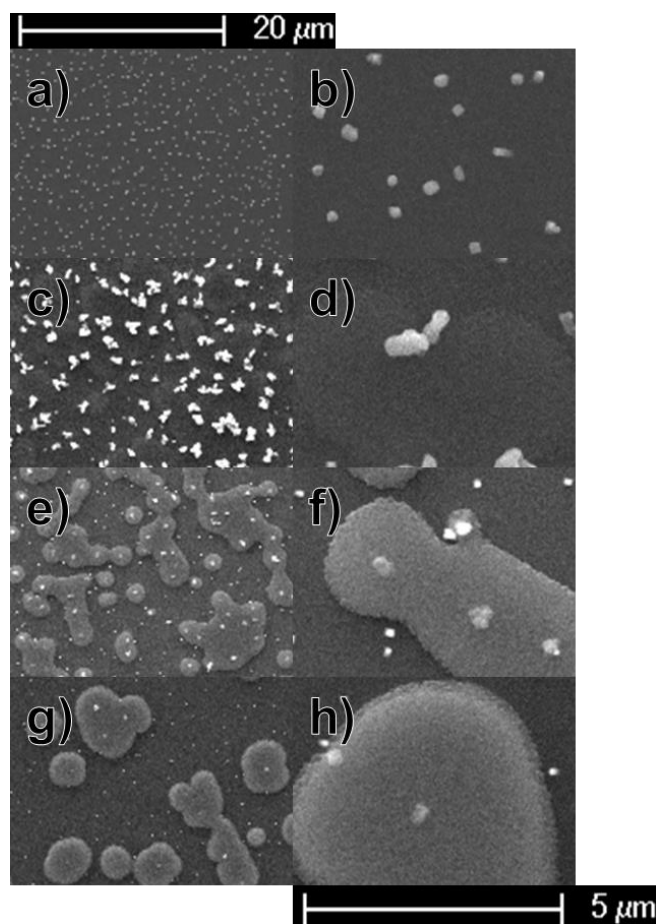


Figure III.15 : Images MEB de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues sur Silicium pour différentes pressions partielles d'oxygène (a) et b) : 0 Torr. c) et d) : 3,2 Torr. e) et f) : 6,8 Torr. g) et h) : 12,2 Torr). Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 20 Torr.

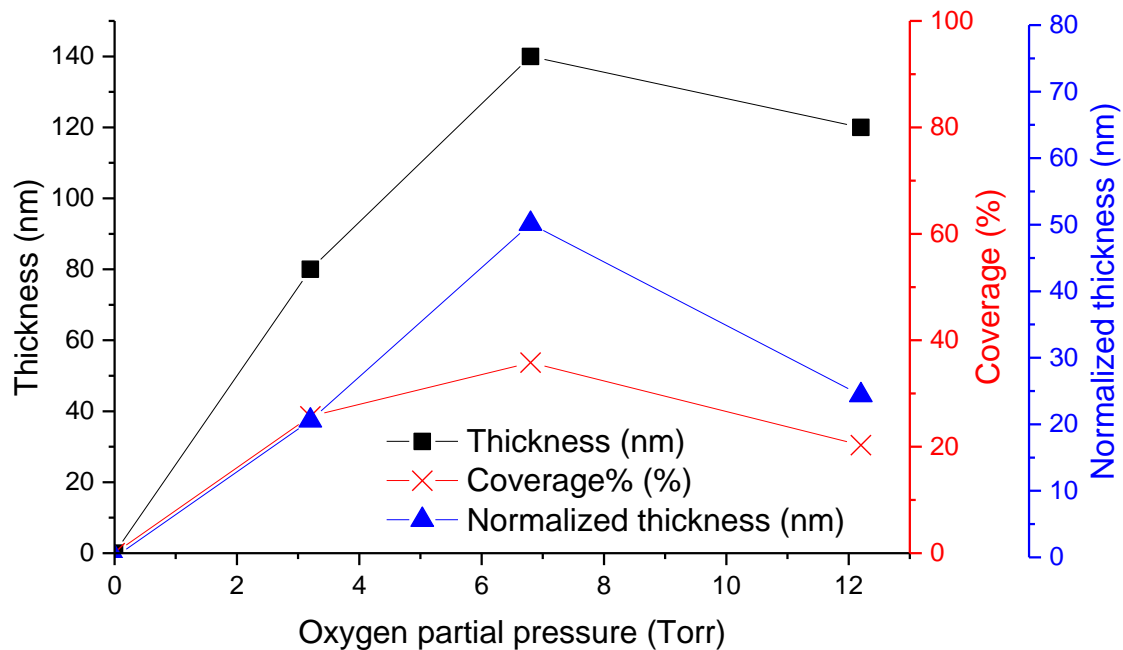


Figure III.16 : Épaisseur (noir, axe de gauche) mesuré par MEB, taux de recouvrement calculé (rouge, axe de droite) et épaisseur normalisée (bleu, axe de droite) des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues pour différentes pressions partielles d'oxygène. Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 20 Torr.

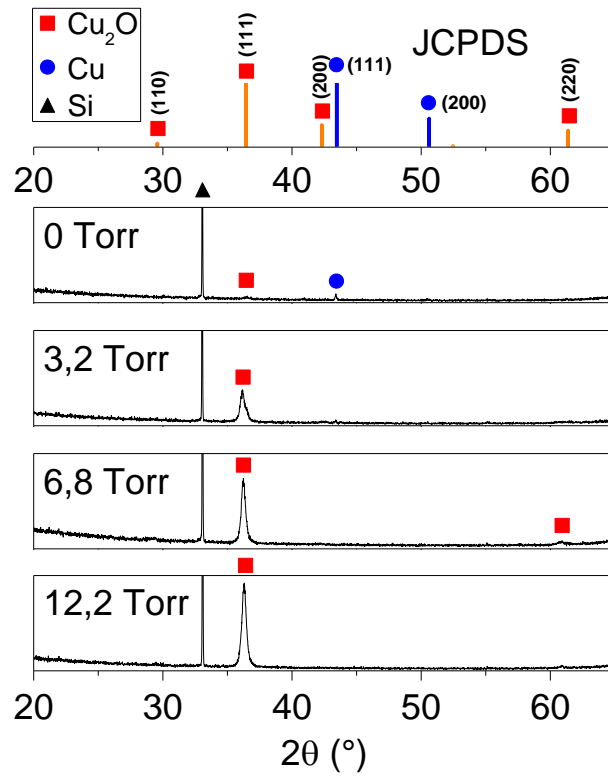


Figure III.17 : Diagrammes de DRX obtenus sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées avec différentes pressions partielles d'oxygène (0, 3,2, 6,8 et 12,2 Torr). Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 20 Torr.

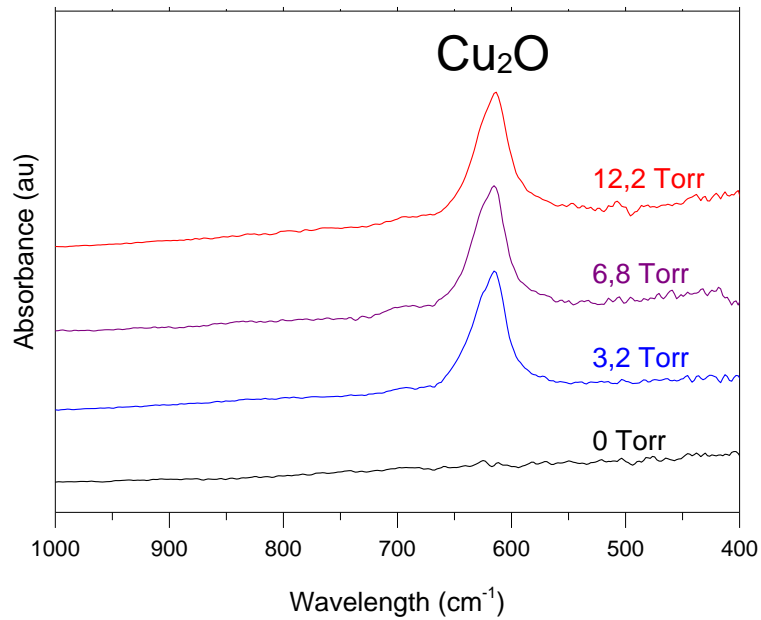


Figure III.18 : Spectres FTIR de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées avec différentes pressions partielles d'oxygène (0, 3,2, 6,8 et 12,2 Torr). Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 20 Torr.



### Explication de la présence de cuivre métallique

Ces résultats mettent en avant un caractère réducteur du milieu réactionnel. En effet, le cuivre est à l'état d'oxydation +II dans la molécule de précurseur, et se retrouve à l'état d'oxydation +I (Cu<sub>2</sub>O) voire 0 (Cu métallique) dans la couche. Il y a donc une réduction du cuivre, un métal, le tout en présence d'oxygène, ce qui peut sembler paradoxal. Comment une telle réduction est-elle possible ?

Pour comprendre ce résultat, il convient de rappeler que cette interrogation prend sa source dans le fait qu'un caractère ionique est attribué aux oxydes métalliques, et est souvent approximé comme étant total. Selon cette approximation, dans la liaison Cu-O, chaque atome de cuivre cèderait un électron (Cu<sub>2</sub>O) ou deux électrons (CuO) à l'atome d'oxygène, nous serions donc en présence d'ions Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> et O<sup>2-</sup>. Dès lors, il serait effectivement surprenant qu'en présence d'oxygène, le cuivre puisse récupérer ses électrons.

Toutefois, dans la réalité les choses sont plus complexes. Les liaisons parfaitement ioniques sont un concept théorique, une forme limite des liaisons iono-covalentes. Dans la pratique, les liaisons iono-covalentes ont un certain pourcentage de caractère ionique qui peut être calculé en connaissant les électronégativités de Pauling des deux éléments, à l'aide de la formule suivante[174] :

$$\text{Équation III.2 : } \%_{ion} = 100 \left( 1 - e^{-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}} \right)$$

Où  $\Delta\chi$  est la différence d'électronégativité entre les deux éléments.

Tableau III.5 : Electronégativité de chaque élément  
Source : [http://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/general/shapes/00\\_lewis.htm](http://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/general/shapes/00_lewis.htm)

<b>H</b> 2.20																	<b>He</b> n.a.
<b>Li</b> 0.98	<b>Be</b> 1.57											<b>B</b> 2.04	<b>C</b> 2.55	<b>N</b> 3.04	<b>O</b> 3.44	<b>F</b> 3.98	<b>Ne</b> n.a.
<b>Na</b> 0.93	<b>Mg</b> 1.31											<b>Al</b> 1.61	<b>Si</b> 1.90	<b>P</b> 2.19	<b>S</b> 2.58	<b>Cl</b> 3.16	<b>Ar</b> n.a.
<b>K</b> 0.82	<b>Ca</b> 1.00	<b>Sc</b> 1.36	<b>Ti</b> 1.54	<b>V</b> 1.63	<b>Cr</b> 1.66	<b>Mn</b> 1.55	<b>Fe</b> 1.83	<b>Co</b> 1.88	<b>Ni</b> 1.91	<b>Cu</b> 1.90	<b>Zn</b> 1.65	<b>Ga</b> 1.81	<b>Ge</b> 2.01	<b>As</b> 2.18	<b>Se</b> 2.55	<b>Br</b> 2.96	<b>Kr</b> 3.00
<b>Rb</b> 0.82	<b>Sr</b> 0.95	<b>Y</b> 1.22	<b>Zr</b> 1.33	<b>Nb</b> 1.60	<b>Mo</b> 2.16	<b>Tc</b> 1.90	<b>Ru</b> 2.20	<b>Rh</b> 2.28	<b>Pd</b> 2.20	<b>Ag</b> 1.93	<b>Cd</b> 1.69	<b>In</b> 1.78	<b>Sn</b> 1.96	<b>Sb</b> 2.05	<b>Te</b> 2.10	<b>I</b> 2.66	<b>Xe</b> 2.60
<b>Cs</b> 0.79	<b>Ba</b> 0.89	<b>La</b> 1.10	<b>Hf</b> 1.30	<b>Ta</b> 1.50	<b>W</b> 2.36	<b>Re</b> 1.90	<b>Os</b> 2.20	<b>Ir</b> 2.20	<b>Pt</b> 2.28	<b>Au</b> 2.54	<b>Hg</b> 2.00	<b>Tl</b> 1.62	<b>Pb</b> 2.33	<b>Bi</b> 2.02	<b>Po</b> 2.00	<b>At</b> 2.20	<b>Rn</b> n.a.
<b>Fr</b> 0.70	<b>Ra</b> 0.89	<b>Ac</b> 1.10	<b>Rf</b> n.a.	<b>Db</b> n.a.	<b>Sg</b> n.a.	<b>Bh</b> n.a.	<b>Hs</b> n.a.	<b>Mt</b> n.a.	<b>Ds</b> n.a.	<b>Rg</b> n.a.	<b>Uub</b> n.a.	—	<b>Uuq</b> n.a.	—	—	—	—

Le Tableau III.5 présente les électronégativités de chaque élément arrondi au centième près. Le cas le plus extrême, par rapport à l'Équation III.2, est celui du fluorure de francium, puisque le fluor et le francium ont respectivement les électronégativités la plus élevée et la plus faible. En appliquant l'Équation III.2 au fluorure de francium, nous trouvons un caractère ionique de 93% : même le matériau le plus ionique n'est donc pas 100% ionique, et est légèrement covalent (7%). À l'inverse, une liaison totalement covalente est possible, si les deux éléments ont exactement la même électronégativité. En pratique, nous considérons qu'une liaison est ionique lorsque la différence d'électronégativité est strictement supérieure à 1,7, soit un caractère ionique de 52% ou plus. Cette limite est purement conventionnelle, car à 52% de caractère ionique, les 48% de covalence jouent malgré tout un rôle important.

Le cuivre, en raison du niveau relativement élevé de son orbitale d, a une électronégativité  $\chi_1 = 1,90$  et l'oxygène a une électronégativité  $\chi_2 = 3,44$ . En appliquant l'Équation III.2, nous remarquons que la liaison Cu-O a un caractère ionique de 45%, soit 55% de covalence. La liaison Cu-O est donc plus covalente qu'ionique. Elle doit donc être considérée comme une liaison covalente polarisée, et non une liaison ionique. En particulier, l'approximation de départ stipulant que les oxydes Cu<sub>2</sub>O et CuO sont constitués d'ions Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> et O<sup>2-</sup> n'est pas valide. Il en résulte que lorsque la liaison Cu-O est rompue, le cuivre a la possibilité de récupérer son électron, ce qui serait impossible si la liaison était purement ionique.

Ainsi, la molécule de précurseur contient une liaison Cu-O, partiellement covalente. Il s'agit en outre de la liaison la plus faible de la molécule [175], elle est donc la première à rompre lorsque la molécule est chauffée. Puisqu'elle est partiellement covalente, l'oxygène tout comme le cuivre récupèrent leurs électrons respectifs lors de cette rupture, ce qui libère du cuivre métallique. Pour obtenir du Cu<sup>(+1)</sup>, ce cuivre métallique doit donc être ré-oxydé, ce qui n'est possible que si le milieu est suffisamment oxydant, autrement dit si la pression partielle d'oxygène est suffisante. Plus la concentration de cuivre est importante, plus la quantité d'oxygène requise pour l'oxyder totalement en Cu<sup>(+1)</sup> est importante. Ceci explique pourquoi, en l'absence totale d'oxygène, aucune présence de Cu<sub>2</sub>O n'est détectée, alors que c'est le cas en présence d'oxygène. En extrapolant, augmenter davantage la pression partielle d'oxygène devrait aboutir à la formation de la phase CuO, mais la pression totale étant ici limitée à 20 Torr et la pression partielle d'oxygène n'excédant pas 12,2 Torr, cette phase n'a jamais été observée.

#### III.2.d) Influence de la concentration de précurseur

Ainsi que nous l'avons mentionné en paragraphe II.1.f), la concentration est un autre paramètre essentiel en MOCVD, dont l'augmentation peut conduire à des vitesses de dépôt plus importantes, mais également à un régime limité par la diffusion des espèces si cette augmentation est excessive. Dans le cas présent, le principal objectif est d'augmenter la concentration de précurseur pour obtenir un dépôt de matière plus important, et donc peut-être un recouvrement plus important. Nous cherchons si possible à atteindre un taux de recouvrement de 100% pour une température de dépôt de 300°C. Les valeurs de concentration testées sont 0,005M, 0,01M et 0,02M.

D'après la Figure III.19, il apparaît clairement que quelle que soit la concentration, le recouvrement n'est jamais total, bien qu'il soit plus important à 0,01M. S'il n'est guère surprenant que le recouvrement soit meilleur à 0,01M qu'à 0,005M, il est étonnant de constater qu'à 0,02M, le recouvrement est également moins bon qu'à 0,01M.

Toutefois, lorsque nous prenons également en compte l'épaisseur des couches, et que nous nous intéressons à l'épaisseur normalisée (Figure III.20), il en ressort que celle-ci augmente légèrement avec la concentration de précurseur. Le phénomène est toutefois peu marqué, l'épaisseur normalisée variant entre 47 et 66 nm, donc d'un facteur 1,4, soit proportionnellement beaucoup moins que la concentration qui varie d'un facteur 4. Nous déposons donc effectivement plus de matière à haute concentration, mais elle se répartit moins uniformément à 0,005M et 0,02M par rapport à 0,01M et le gain est peu marqué.

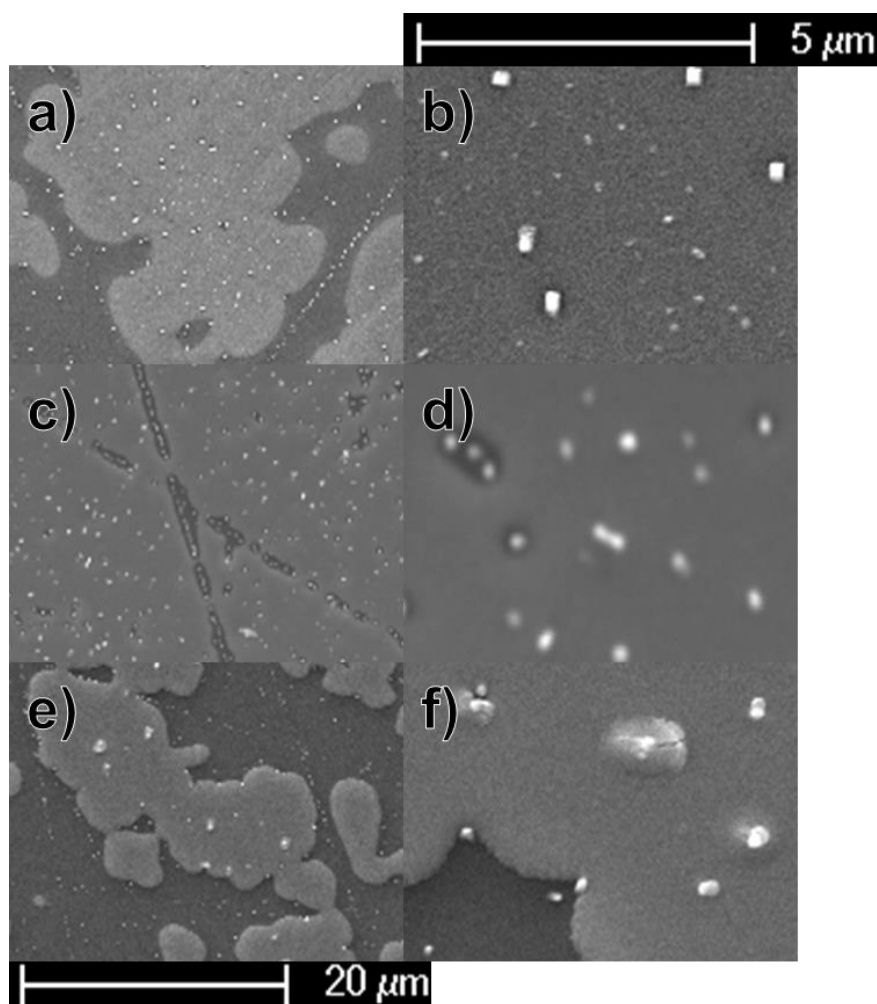


Figure III.19 : Images MEB de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues sur Silicium pour différentes concentrations de précurseur (a) et b) : 0,005M. c) et d) : 0,01M. e) et f) : 0,02M). Température : 300°C. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr.

Les diagrammes de diffraction de rayons X (Figure III.21) et la spectroscopie FTIR (Figure III.22) montrent que les couches obtenues sont toutes constituées de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la concentration ne joue donc ici pas de rôle particulier sur la composition.

Puisque la différence d'épaisseur normalisée est faible entre 0,01M et les autres concentrations, mais le recouvrement bien meilleur, et que la composition des couches reste la même, cette concentration est par la suite devenue concentration de référence pour cette série.

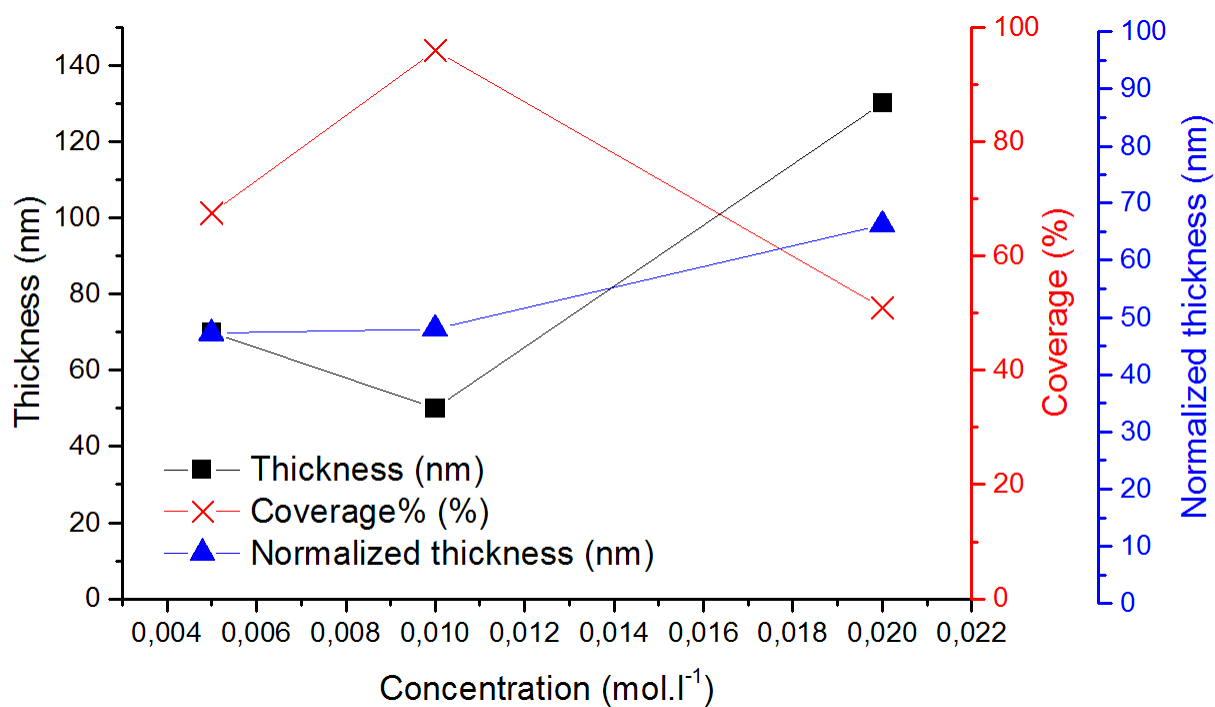


Figure III.20 : Épaisseur (noir, axe de gauche) mesuré par MEB, taux de recouvrement calculé (rouge, axe de droite) et épaisseur normalisée (bleu, axe de droite) des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues pour différentes concentrations de précurseur  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  dans la solution. Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 20 Torr.

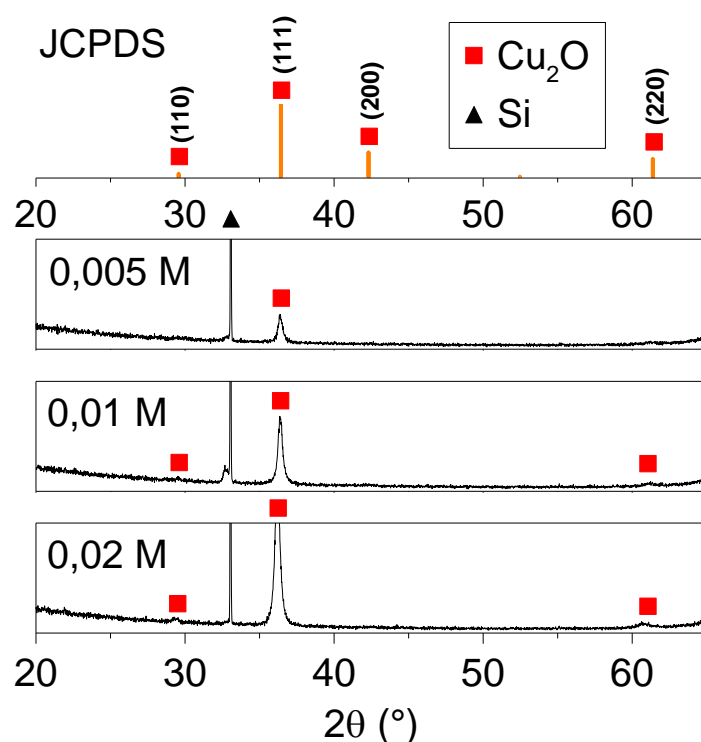


Figure III.21 : Diagrammes de DRX obtenus sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées sur silicium avec différentes concentrations de précurseur. Température : 300°C. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr.

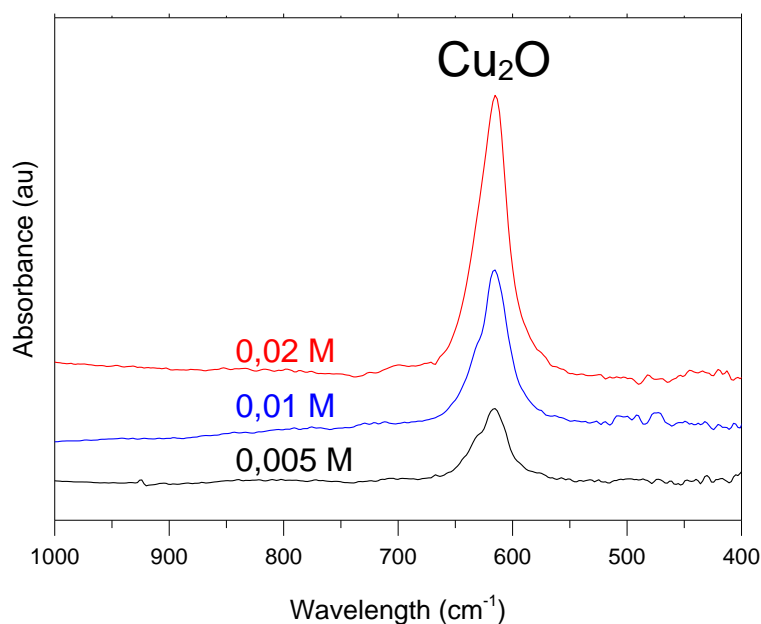


Figure III.22 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées sur silicium avec différentes concentrations de précurseur. Température :  $300^\circ\text{C}$ . Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr.

### III.2.e) Influence de la pression totale

Dans la mesure où modifier la pression totale revient à faire varier les pressions partielles de tous les composés, cela revient à modifier plusieurs paramètres en même temps. Son influence est donc plus difficile à prévoir que pour d'autres paramètres tels que la température ou la concentration d'un seul précurseur. Il est donc préférable, dans la mesure du possible, d'éviter de modifier ce paramètre. C'est pour cela que la pression totale n'a pas été variée jusqu'à présent, la valeur retenue étant celle de 20 Torr qui donnait de bons résultats pour les dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  au paragraphe II.1.f). Toutefois, puisqu'aucune condition de dépôt n'a permis d'obtenir de couche continue à  $300^\circ\text{C}$ , la pression totale a malgré tout été variée, afin de vérifier si d'autres valeurs de pression totale pouvaient conduire à de meilleurs recouvrements.

La pression totale s'est effectivement avérée jouer un rôle sur le recouvrement et l'épaisseur. Le recouvrement est légèrement meilleur pour les pressions les plus basses (Figure III.23) mais l'épaisseur devient également beaucoup plus fine. Par ailleurs, davantage de particules sont présentes lorsque la pression est la plus basse, à savoir 5 Torr. Les différences entre 15 et 20 Torr se limitent à un recouvrement moins bon à 20 Torr.

Les différences d'épaisseurs en fonction de la pression s'expliquent facilement : une pression plus faible signifie une pression partielle de précurseur et d'oxygène dans le réacteur plus faible (les rapports oxygène/argon ont été gardés constants), et donc par effet cinétique d'une croissance de couche plus faible. Nous avons observé une épaisseur maximale à 15 Torr, cette pression s'est donc avérée être le meilleur compromis entre épaisseur et recouvrement, et a été retenue comme valeur standard.

Cette fois encore, la caractérisation des couches par diffraction des rayons X (Figure III.24) et la spectroscopie FTIR (Figure III.25) montrent la seule présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

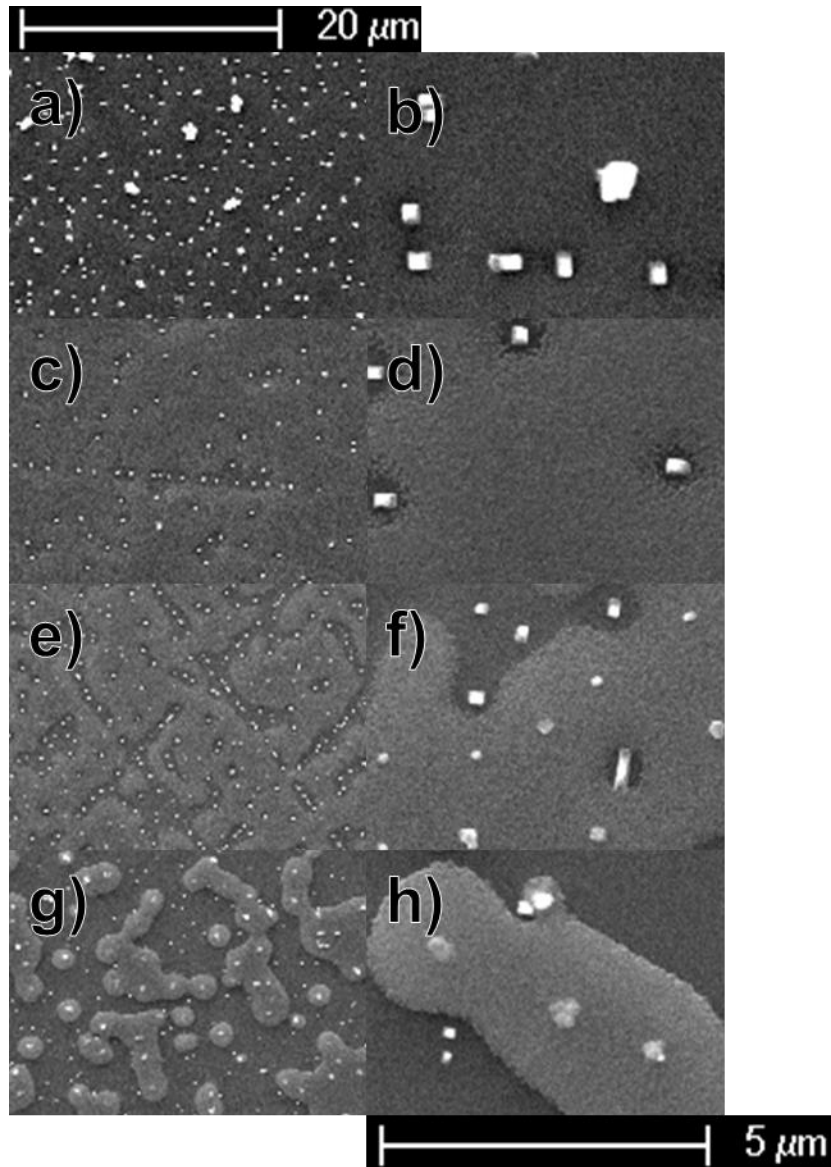


Figure III.23 : Images MEB de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues sur Silicium pour différentes pressions totales. a) et b) : 5 Torr. c) et d) : 10 Torr. e) et f) : 15 Torr. g) et h) : 20 Torr. Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Proportion d'oxygène : 34%

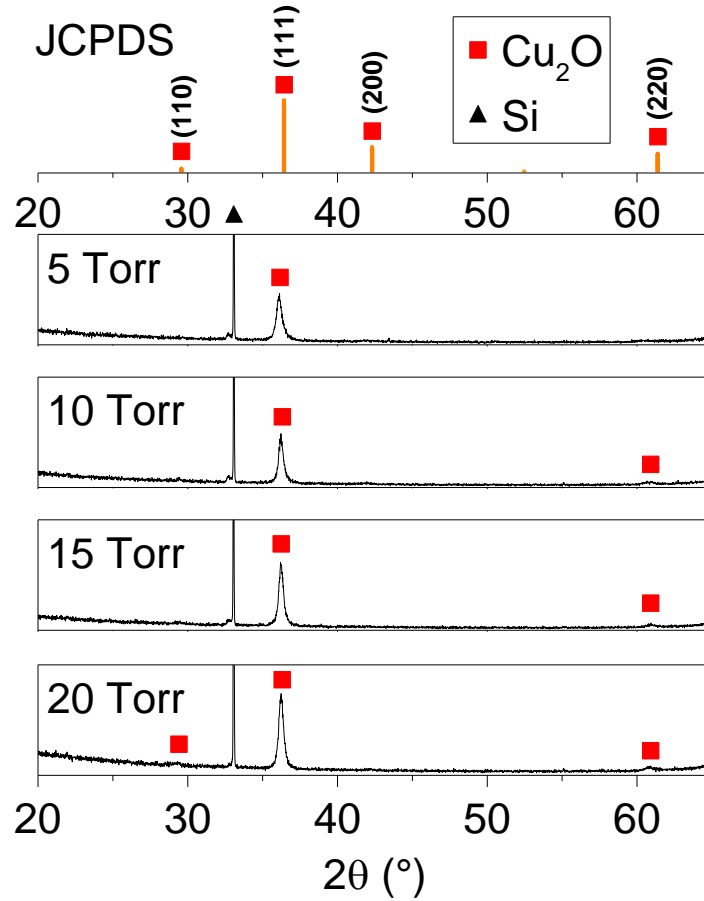


Figure III.24 : Diagrammes de DRX obtenus sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées sur silicium avec différentes pressions totales (5, 10, 15 et 20 Torr). Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Proportion d'oxygène : 34%

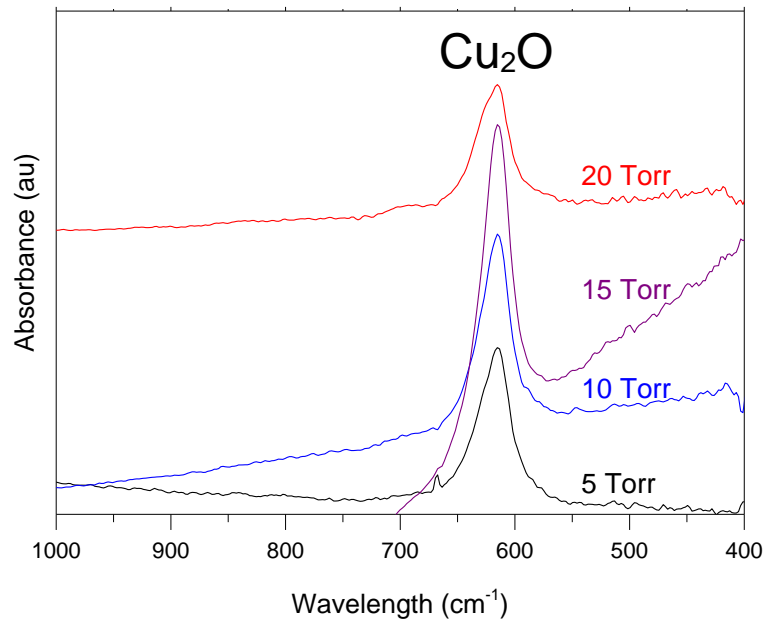


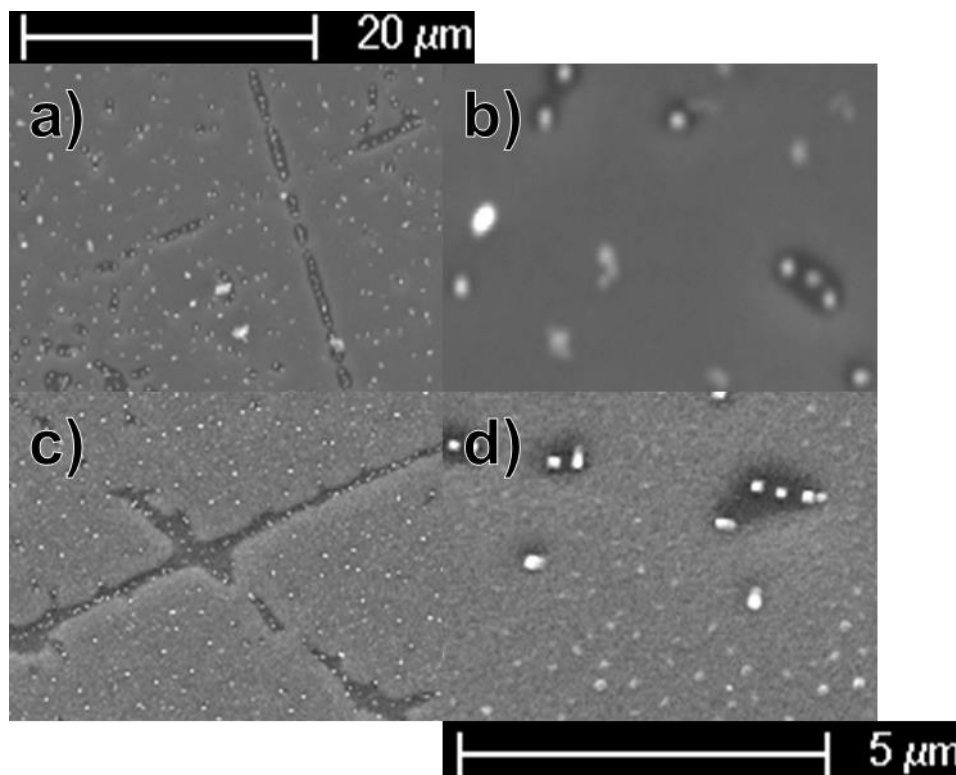
Figure III.25 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées sur silicium avec différentes pressions totales (5, 10, 15 et 20 Torr). Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Proportion d'oxygène : 34%

## III.2.f) Influence du précurseur de cuivre

Jusqu'à présent, aucun dépôt ne s'est avéré être continu tout en ayant une épaisseur importante (au moins 100 nm). Afin de pallier ce problème, une solution envisagée a été d'utiliser un autre précurseur, le bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate) de cuivre (II) ou  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$ [1]. Changer de précurseur peut modifier les réactions chimiques impliquées au cours du dépôt, incluant la possibilité que ces réactions différentes aboutissent à des modes de croissance différents et permettent ainsi l'obtention de couches continues et épaisses.

Toutefois la *Figure III.26* montre que le changement de précurseur n'a pas d'influence significative sur la morphologie des couches et que les mêmes zones de dépôt en alternance avec des particules sont présentes sur la surface. Au niveau de la composition, les DRX (*Figure III.27*) et les spectres FTIR (*Figure III.28*) sont pratiquement identiques dans toutes les conditions, la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  étant la seule à être détectée avec une texturation (111) marquée. La cristallinité pourrait être plus importante avec le  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$  car le pic principal de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est plus intense, mais dans la mesure où les couches ne sont pas continues, il est difficile de tirer des conclusions définitives à ce sujet.

Nous retiendrons que pour obtenir des couches totalement recouvertes, le changement de précurseur ne semble pas suffisant.



*Figure III.26 : Images MEB de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues sur Silicium avec le  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  (a) et b)) et le  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$  (c) et d)), sans assistance UV. Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Pression totale : 20 Torr.*



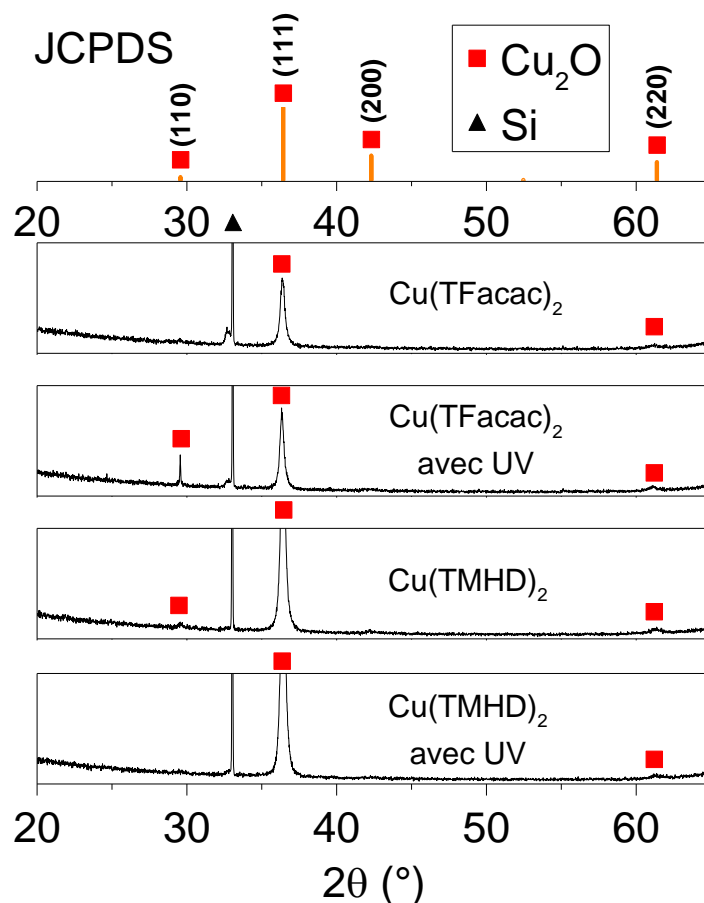


Figure III.27 : Diagrammes de DRX obtenues sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées sur silicium pour les deux précurseurs. Les résultats obtenus sans et avec assistance UV sont présentés sur les graphiques. Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Pression totale : 20 Torr.

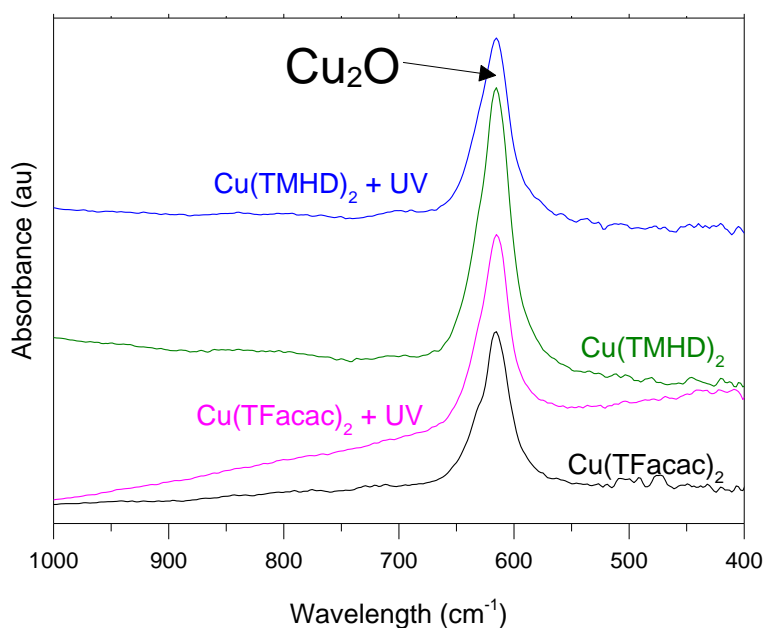


Figure III.28 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées sur silicium pour les deux précurseurs. Les résultats obtenus sans et avec assistance UV sont présentés sur les graphiques. Concentration de précurseur : 0,01M. Température : 300°C. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Pression totale : 20 Torr.

## III.2.g) Influence de l'assistance UV

Pour chacune des conditions précédemment évoquées, deux dépôts ont été effectués : l'un sans (résultats présentés jusqu'ici) et l'autre avec assistance UV. Il est attendu que l'assistance UV transforme l'oxygène en ozone dans le réacteur, ce qui pourrait avoir des conséquences positives ou négatives sur la morphologie, l'épaisseur et la composition des couches. L'effet attendu, à savoir l'élimination de la phase carbonate de strontium, ne peut pas être observé ici puisqu'il n'y a pas de strontium. Néanmoins il reste intéressant de vérifier l'existence ou non de tout autre effet que pourrait avoir l'assistance UV.

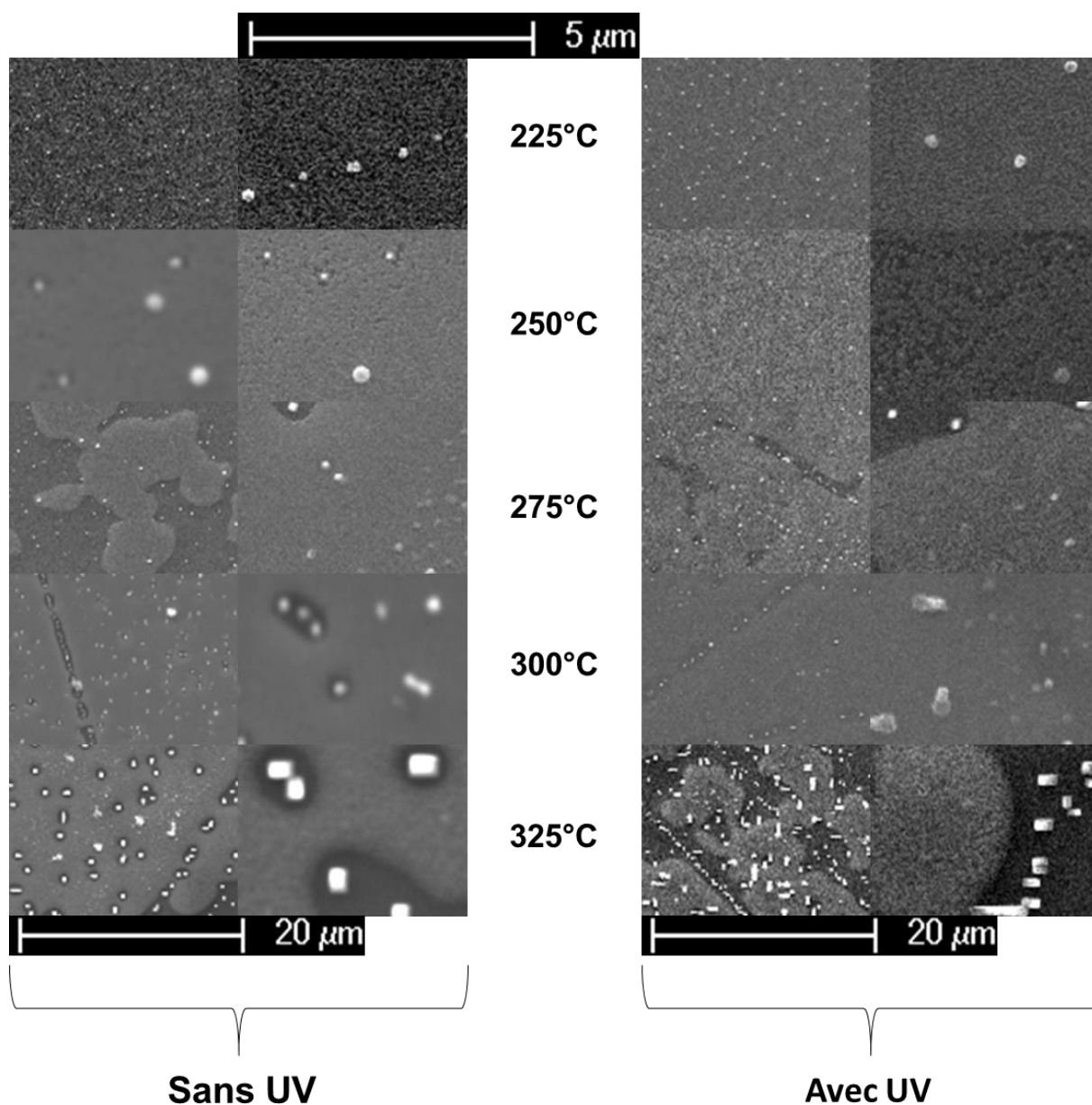


Figure III.29 : Comparaison des morphologies pour des dépôts sur Si obtenus à différentes températures, avec et sans UV. Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Concentration de précurseur : 0,01M.

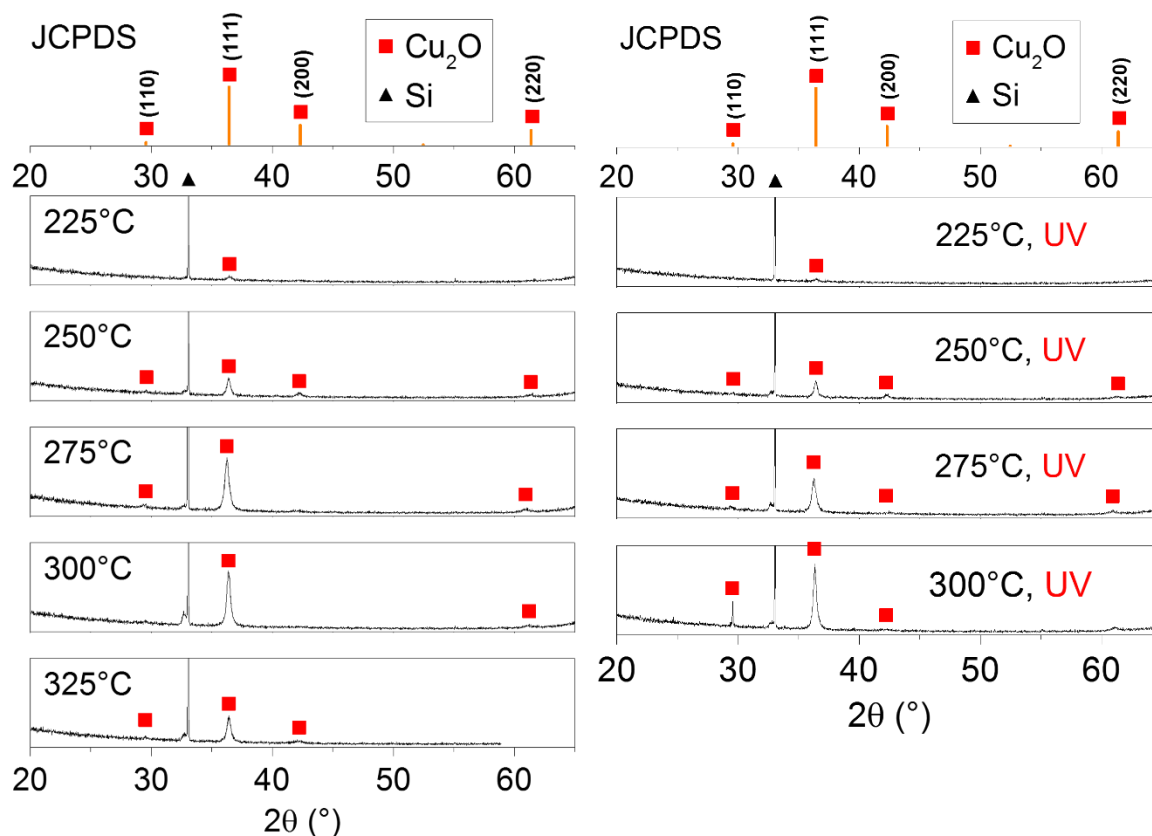


Figure III.30 : Diagrammes de diffractions X de dépôts sur Si obtenus à différentes températures, sans UV (gauche) et avec assistance UV (droite). Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Concentration de précurseur : 0,01M.

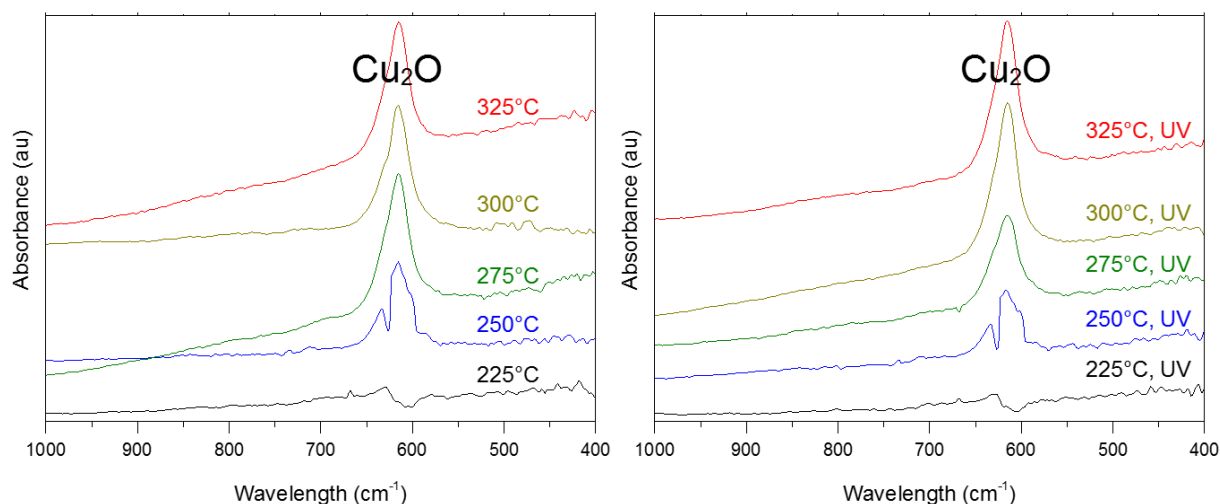


Figure III.31 : Spectres FTIR de dépôts sur Si obtenus à différentes températures, sans UV (gauche) et avec assistance UV (droite). Pression totale : 20 Torr. Pression partielle d'oxygène : 6,8 Torr. Concentration de précurseur : 0,01M.

Les Figure III.29, Figure III.30 et Figure III.31 montrent une comparaison entre des dépôts effectués dans les mêmes conditions, avec et sans assistance UV, à travers l'exemple de la variation température. Quelle que soit la température, il s'avère que l'activation ou non de l'assistance UV n'aboutit à aucune différence significative : les dépôts obtenus à même température ont une morphologie, composition et épaisseur similaires.

La situation est similaire dans toutes les conditions étudiées jusqu'à présent. Les dépôts équivalents (toutes conditions identiques, à l'assistance UV prêt) ont systématiquement des morphologies, épaisseurs et compositions très similaires, et l'ensemble des tendances observées pour les paramètres précédents restent valables lorsque l'assistance UV est active. Ainsi, aucune influence de l'assistance UV n'a pu être mise en évidence dans cette série.

#### III.2.h) Conclusion de la série 1 : Dépôts sur silicium

Mis à part les problèmes de recouvrement et l'inhomogénéité due à la présence de particules, l'étude des différents paramètres a permis l'établissement de conditions standards qui sont une pression totale de 15 Torr dont 34% d'oxygène, une solution de Cu(TFacac)<sub>2</sub> avec une concentration de 0,01M évaporé avec une fréquence de 5 Hz. Ces conditions permettent de déposer soit des couches continues mais fine à basse température (250°C), soit des couches plus épaisses mais non continues à plus haute température (300°C s'avérant être le meilleur compromis). Par ailleurs, l'utilisation de l'assistance UV ne conduit pas à des différences significatives.

Obtenir des couches de Cu<sub>2</sub>O hétérogènes n'est pas un cas unique. Ainsi, au cours des travaux de Gupta et al.[47], des couches de Cu<sub>2</sub>O sur silicium ont été obtenues par voie chimique à partir de Cu(TMHD)<sub>2</sub> à 750°C. Ces travaux mentionnent une hétérogénéité des couches qui croissent par ilots de 100 à 220 nm de diamètre pour une hauteur de même ordre de grandeur. En particulier, cette croissance par ilots fait que les couches ne sont pas continues, et donc ces résultats se rapprochent de ceux évoqués dans cette partie. Ceci bien que certaines conditions soient très différentes : comparé aux travaux de cette thèse, la température est plus élevée (750°C), la pression beaucoup plus faible (8,1.10<sup>-1</sup> Torr), l'atmosphère était différente car constituée de N<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>. Si malgré de telles différences, les résultats présentent des similitudes, notamment concernant l'hétérogénéité des couches, cela signifie que celle-ci peut être liée à un paramètre commun. Les paramètres communs sont la durée (1 heure), le précurseur dans une moindre mesure (nous avons fait quelques tests rapides avec le Cu(TMHD)<sub>2</sub> et n'avons pas obtenu de différence avec le Cu(TFacac)<sub>2</sub>, et le substrat (silicium). A priori, augmenter la durée de dépôt pourrait conduire à un recouvrement total, mais dans le cas d'une croissance par ilots, cela ne réglerait pas le problème d'hétérogénéité, et les couches obtenues seraient très rugueuses. Changer de précurseur ne semble pas avoir d'impact majeur. La solution pourrait se trouver dans le changement de la nature du substrat.

Si nous faisons le bilan des paramètres étudiés jusqu'ici, hormis le changement de précurseur (qui n'a pas donné de résultat plus concluant que les autres paramètres), ceux-ci ne modifient pas fondamentalement la chimie du dépôt. Les réactions impliquées restent les mêmes, mais se retrouvent favorisées ou inhibées en fonction des paramètres. Le but était de favoriser les réactions permettant de déposer du Cu<sub>2</sub>O par rapport aux autres phases, de manière à déposer le plus de matière possible en 1 heure, et donc d'optimiser le recouvrement et l'épaisseur. Cela s'est avéré insuffisant pour obtenir un recouvrement de 100% tout en ayant une épaisseur satisfaisante ( $\geq 100$  nm). Ceci provient du fait que les changements de paramètres effectués ne sont pas suffisants pour passer d'une croissance par ilot à une croissance couche par couche, en témoignent les similitudes avec les résultats de Gupta et al.[47] malgré des différences importantes entre certains paramètres. Or, cette croissance par ilots est à l'origine des problèmes d'hétérogénéités constatés. Il est donc nécessaire d'obtenir un autre type de croissance. Pour parvenir à cet objectif, un changement plus radical de chimie s'avère nécessaire. Ce changement sera obtenu en ayant recours à **un autre substrat**, et fera l'objet de la prochaine partie.

III.3) Série n°2 : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si-SiO<sub>2</sub>

Afin de déposer des couches de Cu<sub>2</sub>O à la fois continues et d'épaisseur satisfaisante, une autre approche a donc été envisagée. En CVD, l'une des étapes du dépôt comprend une étape de réaction à la surface du substrat. Cette réaction dépend donc de la nature du substrat mais aussi de sa structure cristallographique. Modifier le substrat conduit à modifier les réactions de dépôt, permettant d'obtenir des structures et morphologies différentes, associés à des modes de croissances différents[176–181]. Deux substrats constitués du même matériau mais orientés différemment peuvent également conduire à des couches différentes[182]. Dans le cadre de ces travaux, nous pouvons donc espérer qu'en modifiant la nature du substrat, nous pourrions jouer sur le mode de croissance et donc peut-être, obtenir des couches continues.

Ce changement de substrat a été tenté, et de nouvelles séries de dépôts ont été obtenues avec le nouveau substrat en modifiant la température, la concentration du précurseur et la pression partielle d'oxygène. Le nouveau substrat utilisé est un wafer de silicium qui a été oxydé de manière à ce qu'une couche mince de silice SiO<sub>2</sub> amorphe d'environ 110 nm d'épaisseur soit présente sur la surface du substrat. Cette série correspond à la série de dépôts de Cu<sub>2</sub>O n°2.

Après une comparaison rapide entre les deux substrats, cette partie évoquera l'influence de trois principaux paramètres de dépôt sur les propriétés des couches : la température du substrat, la concentration de précurseur dans la solution et la pression partielle d'oxygène. Enfin, des résultats concernant les dépôts avec le Cu(TMHD)<sub>2</sub> seront évoqués. Pour les autres paramètres, nous tiendrons compte des résultats obtenus avec la série n°1.

## III.3.a) Comparaison des deux substrats

Pour valider l'influence du substrat sur la morphologie de dépôt, des couches ont été obtenues dans les mêmes conditions de dépôt, une sur silicium et une autre sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. Ils ont été effectués dans les conditions standards établies précédemment décrites dans le *Tableau III.6*. Nous avons réalisé le dépôt avec une géométrie du réacteur légèrement modifiée (porte-substrat rapproché de la douchette de 21 mm), ce qui explique que la morphologie du dépôt obtenu sur silicium ne soit pas la même que celle du dépôt obtenu précédemment.

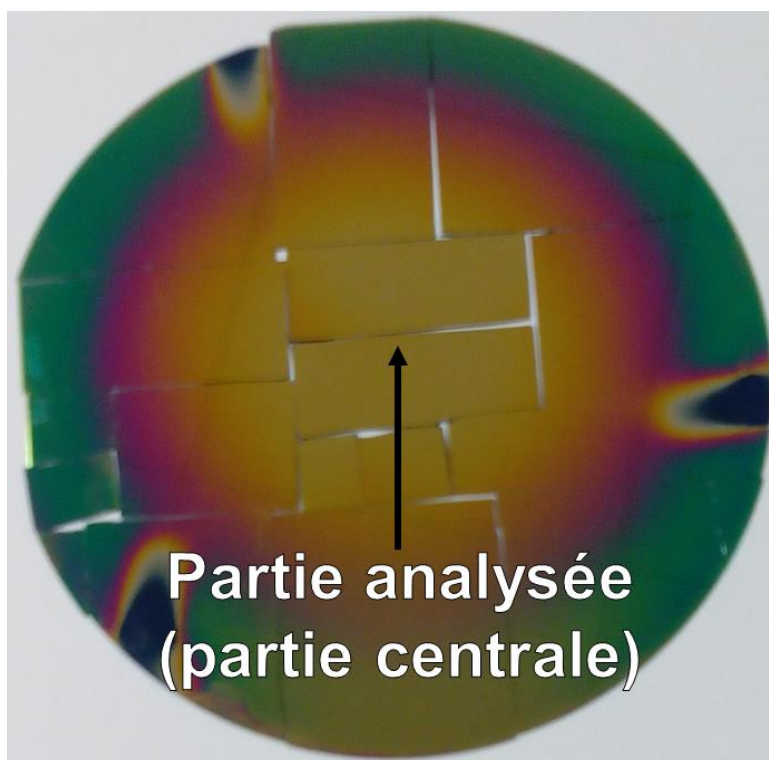
Tableau III.6 : Conditions opératoires

Paramètre	Valeur Standard
Précurseur	Cu(TFacc) <sub>2</sub>
Concentration de précurseur	0,02 mol.l <sup>-1</sup>
Température (porte-substrat)	300°C
Pression totale	15 Torr
Pression partielle d'oxygène	5,1 Torr

La *Figure III.32* montre l'apparence à l'œil nu de la couche obtenue sur Si/SiO<sub>2</sub>. La couche obtenue sur Si ressemble fortement à celle présentée précédemment en *Figure III.3*. Nous pouvons remarquer que sur Si/SiO<sub>2</sub>, la couche présente des couleurs d'interférence vives, contrairement aux dépôts sur silicium où elles sont ternes. Les inhomogénéités d'épaisseur sont similaires sur les deux substrats et donc, pour l'ensemble de cette série, nous avons une nouvelle fois considéré les parties centrales internes des

couches, homogènes sur une surface plus grande. Les autres dépôts sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  présentent également des couleurs d'interférence vives et ce type d'inhomogénéités, leur apparence ressemble à celle du dépôt présenté en *Figure III.32*.

Ces couleurs vives constituent une première indication que la couche est plus lisse sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  que sur silicium, donc qu'elles pourraient être continue. Ceci est confirmé par les images MEB (*Figure III.33*). Les morphologies sur les deux substrats affichent une différence marquée : le dépôt sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  est continu, contrairement au dépôt sur silicium qui présente de nombreuses zones vides. Les diagrammes de diffraction des rayons X (*Figure III.34*) confirment que les couches sont bien constituées de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ce qui est également confirmé par la spectroscopie FTIR (*Figure III.35*). L'intensité DRX du pic (111) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est toutefois plus importante sur silicium, la couche sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  étant parfaitement polycristalline (présence de tous les pics de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec un pic (111) moins hégémonique que sur silicium) et peut-être plus amorphe (pics globalement moins intenses), ce qui pourrait s'expliquer par le fait que  $\text{SiO}_2$  est amorphe, contrairement au silicium qui est orienté (100).



*Figure III.32 : Photographie d'une couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenue sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  (à droite). Solution de  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  à 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 5,10 Torr.*

Utiliser le substrat  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  a donc permis d'atteindre l'objectif principal : déposer des couches continues à 300°C. D'autres dépôts à différentes concentrations de précurseur et à 250°C ont montré que cette tendance s'observe systématiquement : le dépôt obtenu sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  est toujours continu et plus lisse que le dépôt sur silicium. Ce substrat donne donc de meilleurs résultats que le silicium, il sera utilisé comme substrat pour les résultats présentés à partir de cette série. Nous procédons maintenant à l'étude des paramètres de dépôt pour cette série.

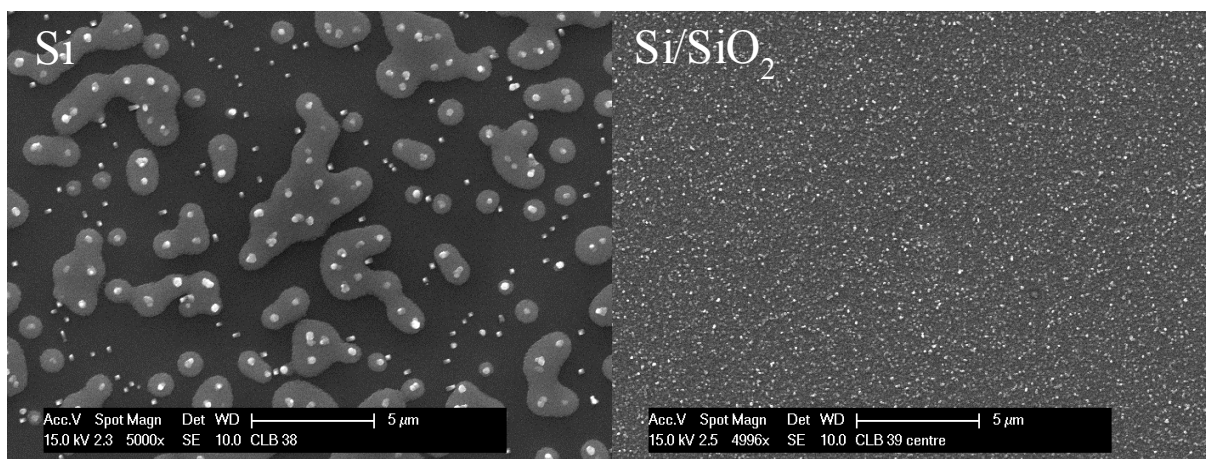


Figure III.33 : Images MEB de couches de Cu<sub>2</sub>O obtenues sur Silicium (à gauche) et sur Si/SiO<sub>2</sub> (à droite). Solution de Cu(TFacac)<sub>2</sub> à 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 5,10 Torr.

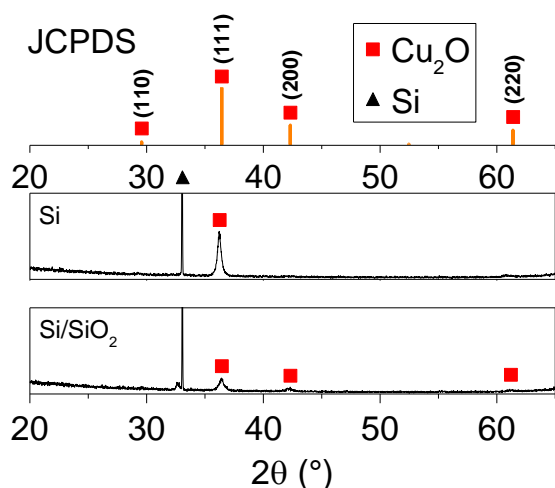


Figure III.34 : Diagrammes de DRX obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si et Si/SiO<sub>2</sub>. Solution de Cu(TFacac)<sub>2</sub> à 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 5,10 Torr.

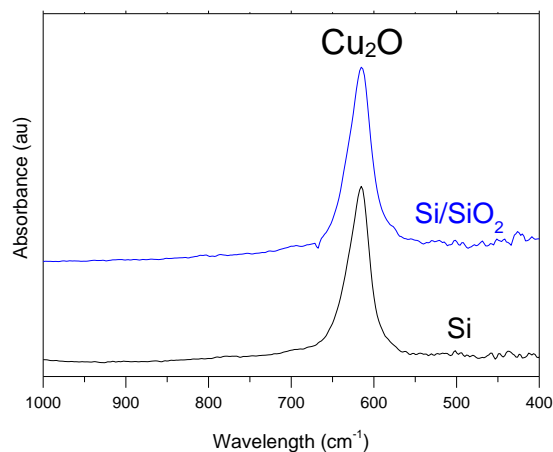


Figure III.35 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si et Si/SiO<sub>2</sub>. Solution de Cu(TFacac)<sub>2</sub> à 0,01M. Température : 300°C. Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 5,10 Torr.

### III.3.b) Influence de la température

Nous avons réalisé des dépôts à différentes températures d'élaboration comprises entre 250 et 325°C. La pression partielle d'oxygène était de 5,10 Torr à 250°C, et de 7,05 Torr pour les autres températures. Cette pression partielle d'oxygène plus élevée a été choisie afin d'augmenter les chances d'obtenir du Cu<sub>2</sub>O pur (voir partie III.3.c)).

La morphologie évolue très peu avec ce paramètre (Figure III.36), les couches étant lisses et continues pour toutes les températures de dépôt. Toutefois, à 325°C, de petites particules (diamètre d'environ 100 nm) sont présentes, et ressortent également en électrons rétrodiffusés. Toutefois, leur faible taille et leur nombre limité rend difficile leur identification.



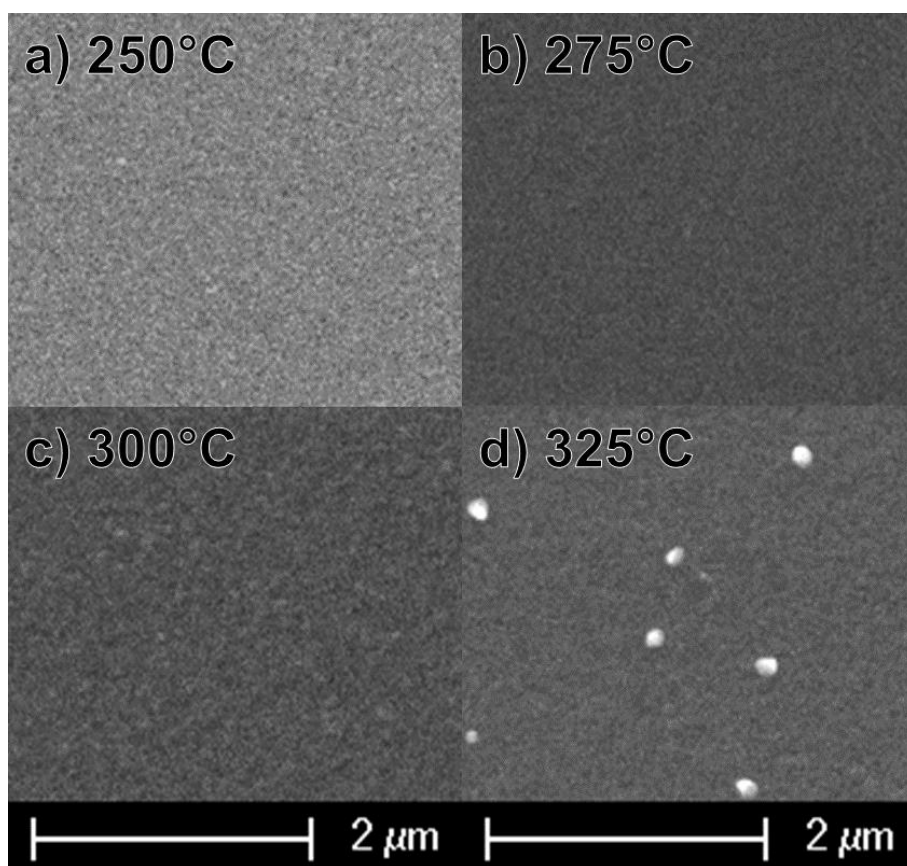


Figure III.36 : Images MEB de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  à différentes températures de dépôt (a :  $250^\circ\text{C}$ . b) :  $275^\circ\text{C}$ . c) :  $300^\circ\text{C}$ . d) :  $325^\circ\text{C}$ ). Solution de  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  à  $0,02\text{M}$ . Température :  $300^\circ\text{C}$ . Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène: 5,10 Torr (a) et 7,05 Torr (b), c) et d)).

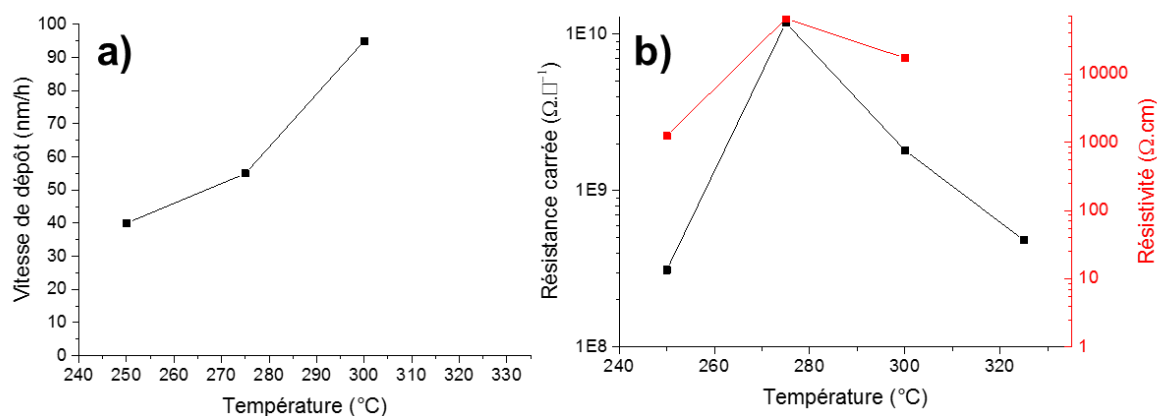


Figure III.37 : (a) Evolution de la vitesse de dépôt avec la température de dépôt. (b) Evolution de la résistance carrée mesurée par la méthode de 4 pointes et de la résistivité avec la température de dépôt. Concentration de précurseur :  $0,02\text{M}$ . Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène: 5,10 Torr ( $250^\circ\text{C}$ ) et 7,05 Torr ( $275^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  et  $325^\circ\text{C}$ )

La température intervient principalement au niveau de la vitesse de dépôt : plus la température est élevée, plus la vitesse de dépôt augmente (Figure III.37.a), ce qui est conforme à l'effet cinétique attendu. De leur côté, la résistance carrée et la résistivité sont très élevées (Figure III.37.b) quelle que soit la température de dépôt.



Concernant la composition, seule la phase Cu<sub>2</sub>O a été détectée pour chaque température (*Figure III.38* et *Figure III.39*). La taille des cristallites a été calculée à partir des DRX (*Figure III.40*) grâce à la formule de Scherrer, et il a été observé qu'elle augmente avec la température, passant de 30 nm à 250°C, à 55 nm à 325°C, avec une augmentation plus marquée au-dessus de 300°C. Nous avons aussi calculé à partir des spectres FTIR la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption à 615 cm<sup>-1</sup>, caractéristique du Cu<sub>2</sub>O, mais aucune diminution significative n'a été constatée. Ceci n'est guère étonnant car s'il est possible de constater des phénomènes d'élargissement des pics en FTIR en fonction de la taille pour des cristallites de très petite taille, la saturation a lieu dès lors que la taille des liaisons atomiques (responsables des pics détectés) devient faible devant la taille des cristallites, et donc même des cristallites de 30 nm seraient trop grandes pour pouvoir constater une différence de largeur de pic d'absorption. Par ailleurs, un changement de texture en fonction de la température est à noter : la couche obtenue à 300°C est plus poly-cristalline que celles obtenues aux autres températures, pour lesquelles le pic (111) est proportionnellement plus intense. Les causes et conséquences de ces changements de texture ne sont toutefois pas connus.

Ces résultats confirment que 300°C est la température de dépôt la plus intéressante, car il s'agit de la température la plus haute donnant des couches lisses et sans particule. Toutefois, à grande échelle, les couches obtenues à 250°C sont plus homogènes, c'est-à-dire qu'elles ont la même épaisseur partout sur le substrat, contrairement aux couches obtenues à plus haute température, dont le centre (partie considérée dans l'ensemble des mesures de ce chapitre) est plus fin que le bord. La forte homogénéité des couches obtenues à 250°C fait que cette température peut conserver son intérêt, à condition qu'il soit possible d'obtenir des couches plus épaisses à cette température.

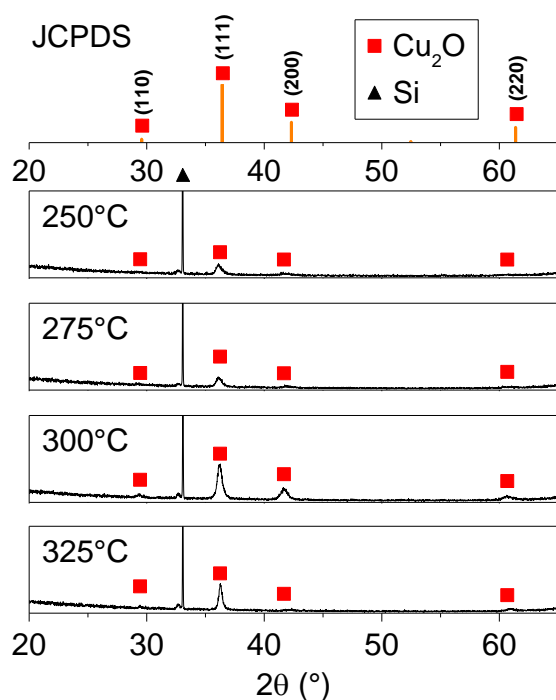


Figure III.38 : Diagrammes de DRX obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes températures. Concentration de précurseur : 0,02M. Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 5,10 Torr (250°C) et 7,05 Torr (275, 300 et 325°C).

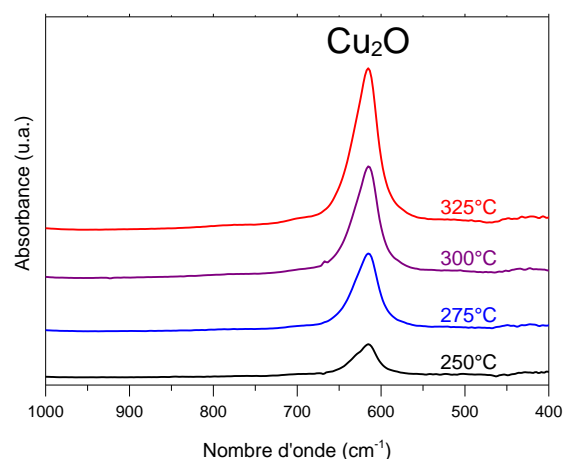


Figure III.39 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes températures. Concentration de précurseur : 0,02M. Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 5,10 Torr (250°C) et 7,05 Torr (275, 300 et 325°C).

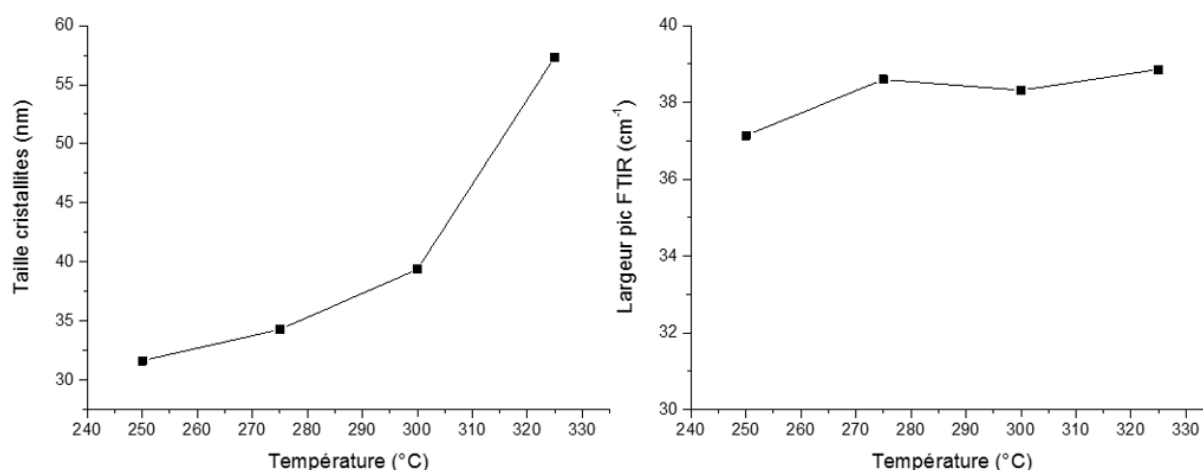


Figure III.40 : Evolution de la taille des cristallites de Cu<sub>2</sub>O orientées (111) et de la largeur du pic FTIR situé à 615 cm<sup>-1</sup> correspondant à Cu<sub>2</sub>O en fonction de la température. Concentration de précurseur : 0,02M. Pression totale : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène: 5,10 Torr (250°C) et 7,05 Torr (275, 300 et 325°C).

### III.3.c) Influence de la concentration de précurseur et de la pression partielle d'oxygène

Dans ce paragraphe, nous présentons la variation de la concentration des 2 réactants, et ceci pour deux températures de dépôts. Ce mode de présentation permet de mettre en évidence l'influence du rapport de concentration entre les 2 réactants.

4 concentrations de précurseur en solution ont été testées : 0,01M, 0,02M, 0,03M et 0,05M. Nous prendrons comme concentration de référence la concentration 0,01M et nous étudierons l'effet de l'augmentation de la pression partielle du précurseur sur la vitesse de dépôt et sur la composition de la couche. À 300°C, 4 pressions partielles d'oxygènes ont été testées : 2,25 Torr, 5,10 Torr, 7,05 Torr et 9,15 Torr, avec une pression totale maintenue à 15 torr. À 250°C, seule la pression partielle d'oxygène de 5,10 Torr a été testée.

Du point du vue morphologique, les observations MEB (*Figure III.41*) montrent que si la majorité des couches sont lisses, certaines présentent des particules de taille importante (diamètre de plusieurs centaines de nanomètres, dépassant parfois le micron) et aux formes angulaires. Les images correspondant à ces couches ont été colorées en rouge pour les distinguer. Nous remarquons que ces particules apparaissent quand la pression partielle d'oxygène est faible et quand la concentration de précurseur est importante. Autrement dit, elles apparaissent dès lors que le ratio [O]/[Cu] dans le réacteur est faible. Elles ne sont toutefois visibles qu'à 300°C.

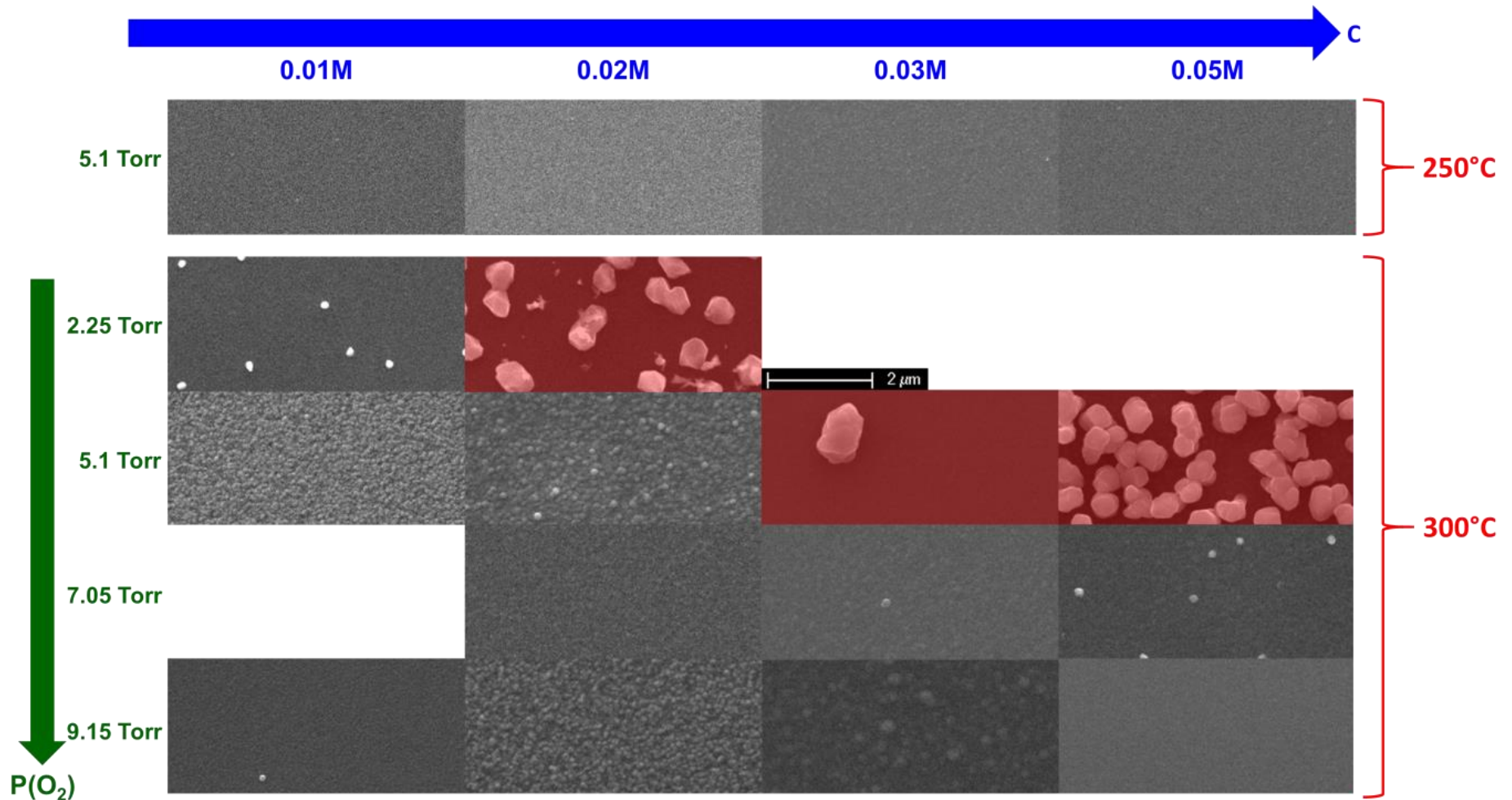


Figure III.41 : Images MEB de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  à différentes concentrations de précurseur en solution (gauche à droite) et différentes pression partielles d'oxygène (haut en bas) pour une température de dépôt de  $250^\circ\text{C}$  (ligne en haut) et  $300^\circ\text{C}$  (4 lignes en dessous). La pression totale était de 15 Torr.

Tous les dépôts ont été réalisés pendant une durée d'une heure. Afin de les comparer quantitativement, deux grandeurs sont utilisées : la vitesse de dépôt en nm/heure, déjà utilisée précédemment, ainsi que le rendement en nm.l.heure<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. Celui-ci est défini comme étant le rapport entre la vitesse de dépôt et la concentration de précurseur :

$$\text{Équation III.3 : Rendement (nm.l.h}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Vitesse de dépôt (nm.h}^{-1}\text{)}}{\text{Concentration (mol.l}^{-1}\text{)}}$$

Parler de rendement est pertinent lorsqu'il y a variation de la concentration de précurseur. Il permet alors de contrôler l'efficacité de l'utilisation de celui-ci : une chute de rendement signifie qu'une proportion plus importante de précurseur n'est pas utilisée. De ce fait, dans le cas idéal, nous souhaiterions que le rendement ne varie pas en fonction de la concentration de précurseur.

La variation de la vitesse de dépôt avec la concentration du précurseur en solution (*Figure III.42*) fait ressortir des tendances très différentes entre 250 et 300°C.

À 250°C, aucune variation significative de la vitesse de dépôt n'est constatée : peu importe la concentration de précurseur, la vitesse de dépôt reste limitée à 45 nm/h, ce qui se traduit par une chute sensible du rendement. Nous sommes donc limités par la température (régime cinétique), et les possibilités d'optimisation s'en trouvent donc relativement limitées. Par contre, cette limitation par la cinétique permet d'obtenir des couches d'épaisseur certes faible mais homogène.

À 300°C, la vitesse est sensible à la concentration de précurseur, contrairement à 250°C, variant de 30 à 190 nm/h. La vitesse augmente avec la concentration de précurseur pour toutes les pressions partielles d'oxygène testées, et augmente légèrement avec la pression partielle. Le fait que la vitesse soit moindre pour 5,10 Torr, notamment à 0,03M et 0,05M, peut s'expliquer par la présence des particules de taille importantes et relativement nombreuses, qui ne sont pas comprises dans la mesure d'épaisseur. Le matériau utilisé pour former ces particules n'est plus disponible pour faire croître la couche, ce qui limite l'épaisseur de cette dernière, et donc la vitesse de dépôt. Entre 7,05 Torr et 9,15 Torr, les différences pourraient avoir des origines cinétiques : l'oxygène est un des réactifs impliqué dans la réaction de dépôt, ainsi le fait d'augmenter sa concentration peut rendre cette dernière plus rapide et donc conduire à des vitesses de dépôt plus importantes. Par ailleurs, un phénomène de saturation est visible au-delà de 0,03M : la vitesse augmente beaucoup moins entre 0,03M et 0,05M qu'entre 0,02M et 0,03M, et une chute de rendement est constatée entre les deux concentrations les plus élevées. Nous serions donc, à nouveau, limités par la température, et rajouter du précurseur serait donc inutile car la réaction n'est de toute manière pas assez rapide pour permettre de déposer tout le cuivre présent, une partie est donc perdue.

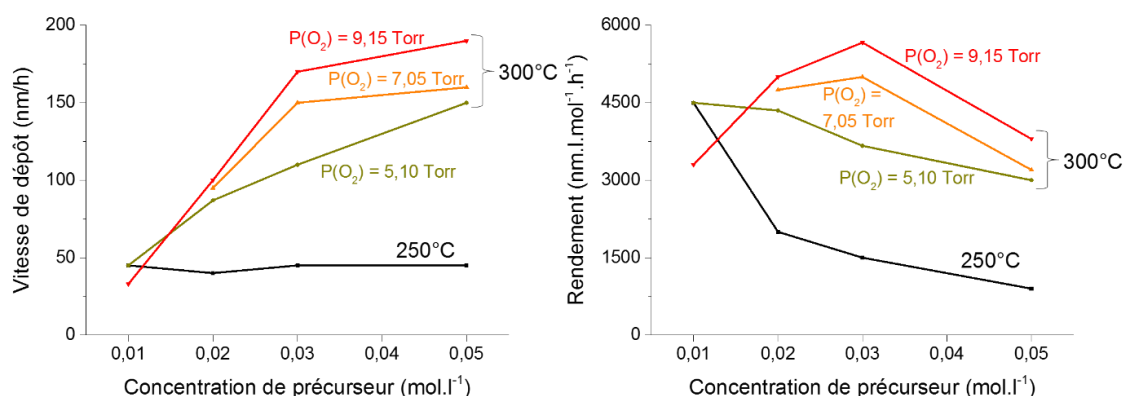


Figure III.42 : Evolution de la vitesse de dépôt et du rendement pour des couches de Cu<sub>2</sub>O obtenues sur Si/SiO<sub>2</sub> pour différentes concentrations de précurseur et pressions partielles d'oxygène à 250°C et 300°C. Pression totale : 15 Torr.

Les diagrammes de DRX (*Figure III.43*, *Figure III.45*, *Figure III.47*, *Figure III.49* et *Figure III.51*) détectent la phase Cu<sub>2</sub>O pour toutes les conditions de dépôt. Néanmoins, sur trois diffractogrammes (*Figure III.45* et *Figure III.47*), la phase cuivre métallique est également détectée. Il s'agit des mêmes couches que celles présentant des particules. Ces courbes ont été également colorées en rouge pour une meilleure visibilité. Il semble que les deux phénomènes, présence des particules et présence de cuivre métallique, sont donc corrélés. Ces particules ressortant de plus nettement en imagerie par électrons rétrodiffusés, pourraient donc être constituées de cuivre métallique.

Les spectres FTIR (*Figure III.44*, *Figure III.46*, *Figure III.48*, *Figure III.50* et *Figure III.52*) confirment la présence de Cu<sub>2</sub>O mais ne peuvent pas détecter la phase cuivre métallique. Il faut signaler un comportement particulier sur le spectre de l'échantillon déposé à plus faible pression partielle d'oxygène et une concentration de 0,02 M. Néanmoins, les bandes d'absorption détectées n'ont pas pu être identifiées.

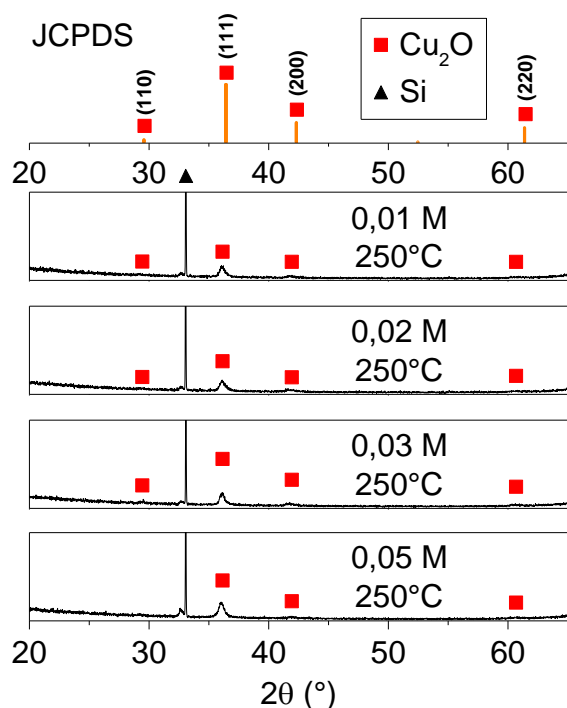


Figure III.43 : Diagrammes de DRX obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de 5,1 Torr, à une température de dépôt de 250°C et une pression totale de 15 Torr.

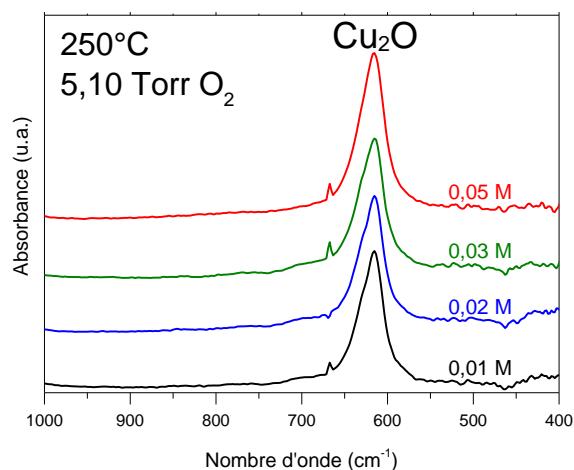


Figure III.44 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de 5,1 Torr, à une température de dépôt de 250°C et une pression totale de 15 Torr.

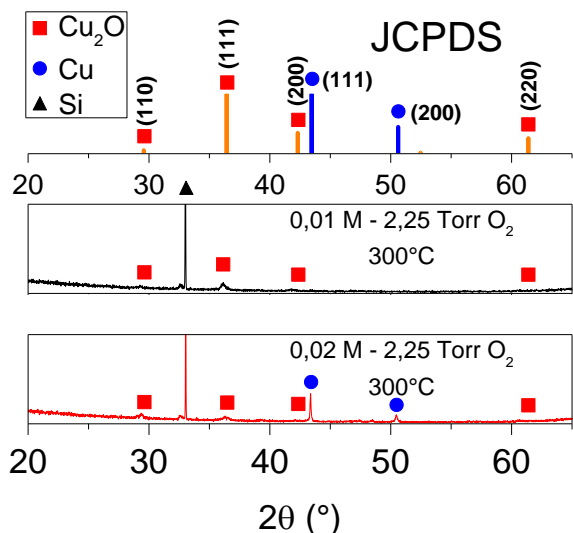


Figure III.45 : Diagrammes de DRX obtenues sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de **2,25 Torr**, à une température de dépôt de **300°C** et une pression totale de **15 Torr**.

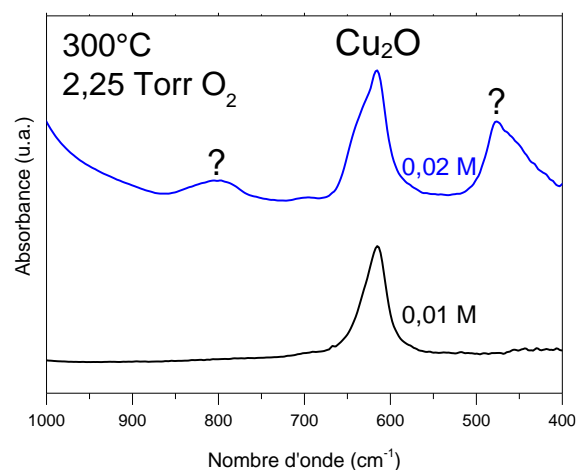


Figure III.46 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de **2,25 Torr**, à une température de dépôt de **300°C** et une pression totale de **15 Torr**.

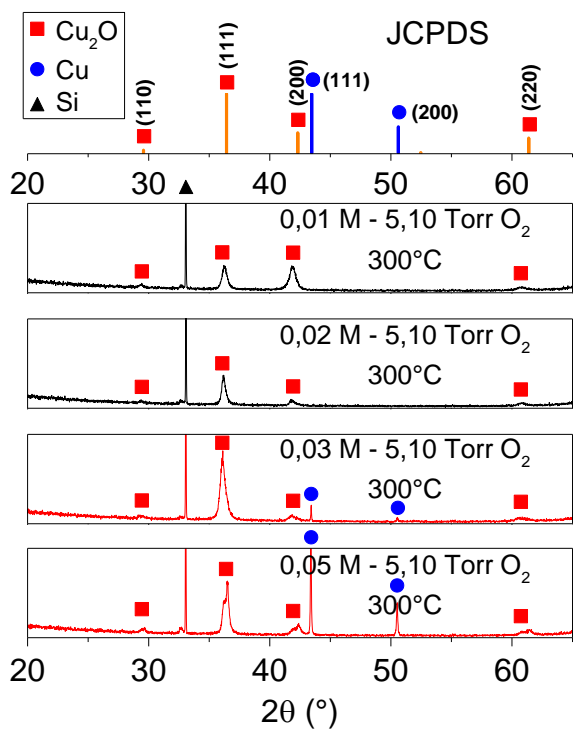


Figure III.47 : Diagrammes de DRX obtenues sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de **5,10 Torr**, à une température de dépôt de **300°C** et une pression totale de **15 Torr**.

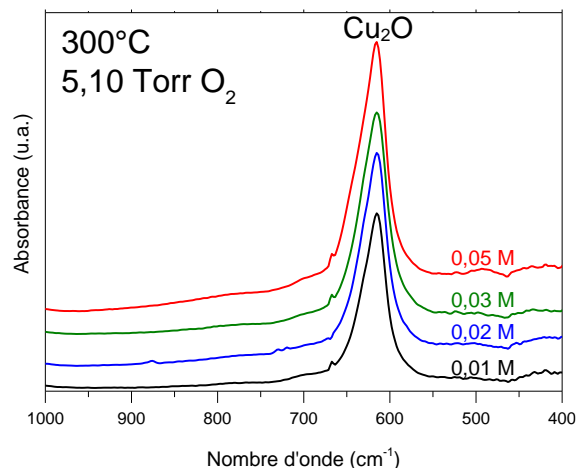


Figure III.48 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de **5,10 Torr**, à une température de dépôt de **300°C** et une pression totale de **15 Torr**.

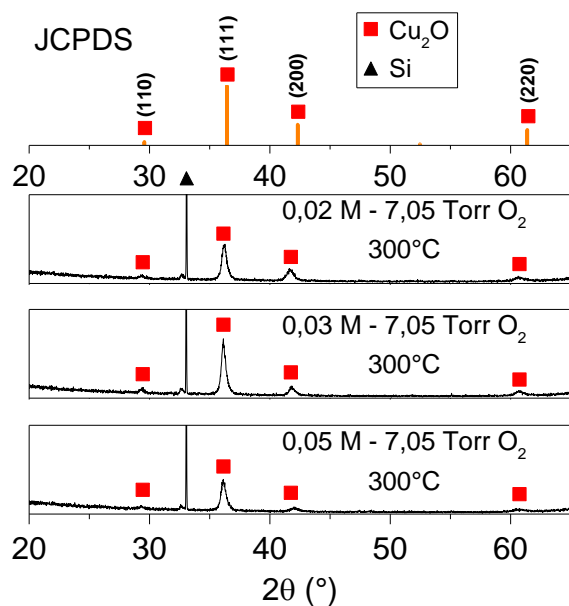


Figure III.49 : Diagrammes de DRX obtenues sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de 7,05 Torr, à une température de dépôt de 300°C et une pression totale de 15 Torr.

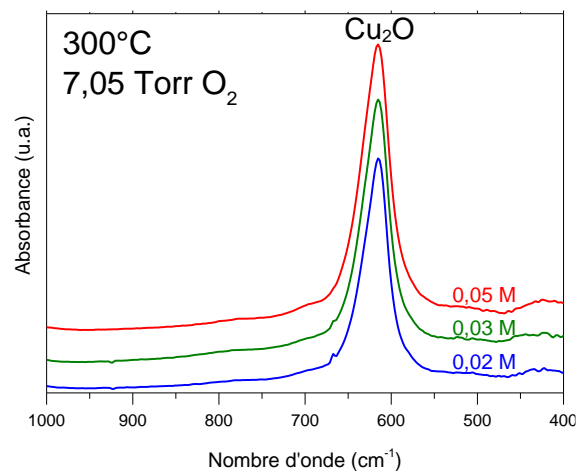


Figure III.50 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de 7,05 Torr, à une température de dépôt de 300°C et une pression totale de 15 Torr.

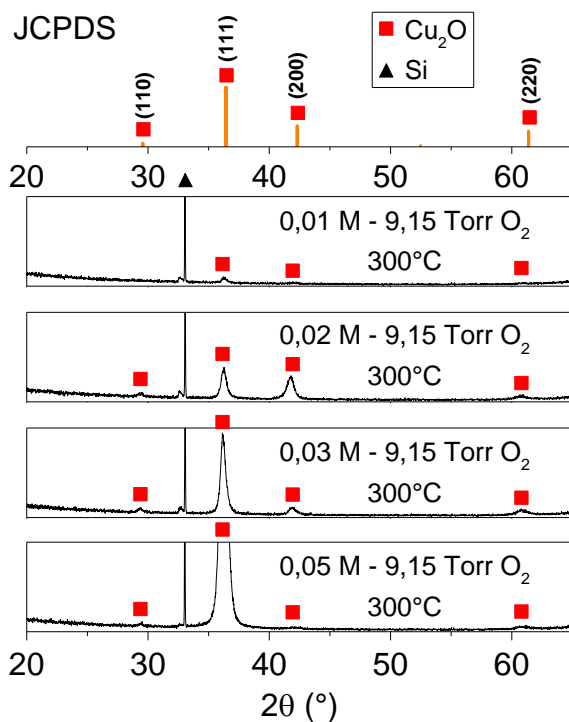


Figure III.51 : Diagrammes de DRX obtenues sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de 9,15 Torr, à une température de dépôt de 300°C et une pression totale de 15 Torr.

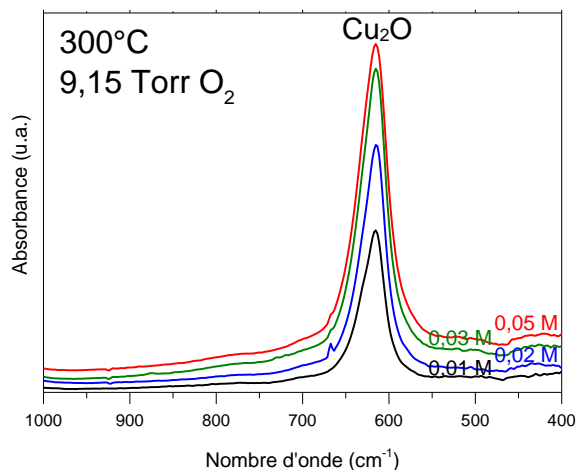


Figure III.52 : Spectres FTIR obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de précurseur avec une pression partielle d'oxygène de 9,15 Torr, à une température de dépôt de 300°C et une pression totale de 15 Torr.

Nous avons également calculé la taille des cristallites (Figure III.53). La principale tendance observée est une diminution globale de la taille des cristallites, qui est plus notable à 9,15 Torr d'oxygène. Cela pourrait être associé aux vitesses de dépôt plus importantes à cette pression partielle



d'oxygène (*Figure III.42*) : la couche croissant plus rapidement, les cristallites ont moins le temps de se former correctement et donc leur taille est plus petite, même si l'épaisseur de la couche augmente.

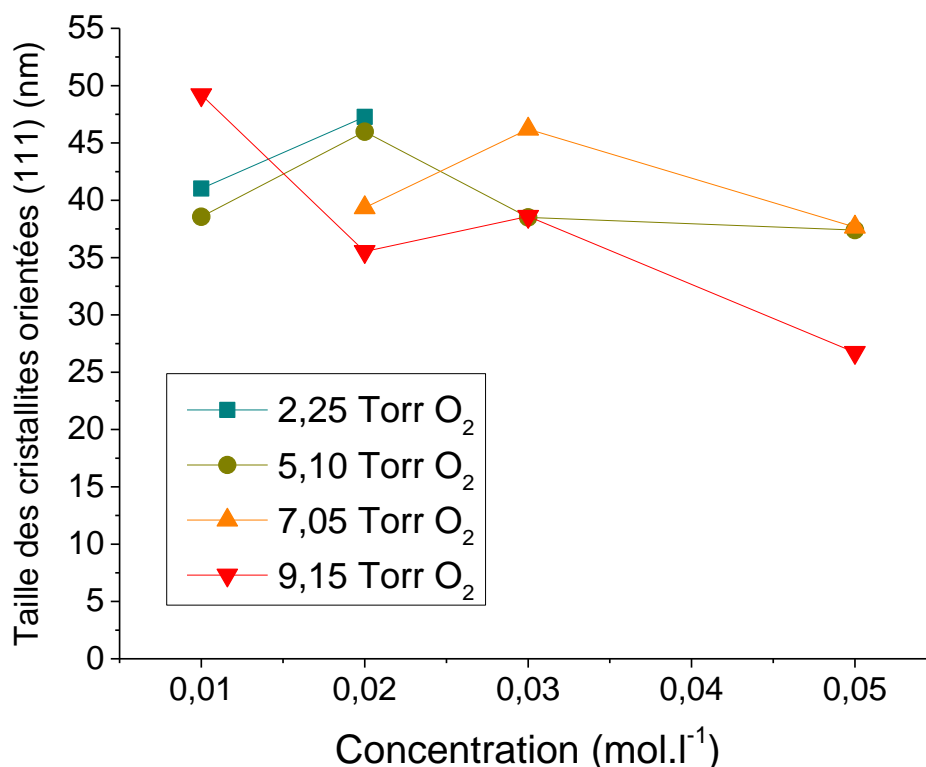


Figure III.53 : Taille des cristallites pour différentes concentrations de précurseur et pressions partielles d'oxygène, 300°C. Pression totale : 15 Torr.

Afin d'identifier plus précisément les particules observées en imagerie MEB, des images STEM ont été obtenues pour la couche contenant le plus grand nombre de ces particules, à savoir celle obtenue à 300°C avec 0,05M de précurseur et 5,10 Torr de pression partielle d'oxygène (*Figure III.54*). L'analyse des images correspondant à chaque élément donne quelques informations sur les particules :

- **Images topographiques** : La couche est visible en gris moyen, et trois particules sont visibles et apparaissent en noir. Une tache grise est également présente, mais il semblerait qu'il s'agisse d'une impureté.
- **Carbone** : Il semblerait que le signal du carbone soit plus intense dans les zones épaisses, mais peu d'informations peuvent en être tirées. Les particules sont invisibles dans cette cartographie.
- **Oxygène** : L'intensité recueillie pour l'oxygène est sensiblement la même dans la couche que dans les particules, ce qui semblerait aller à l'encontre de l'hypothèse stipulant qu'elles sont constituées de cuivre métallique, puisque nous devrions alors observer une intensité moindre au niveau des particules (cf. *Figure III.55*). Néanmoins, la technique utilisée est moins fiable pour les éléments légers, il n'est donc pas certain que l'oxygène soit autant présent dans les particules que dans la couche, en dépit des intensités similaires observées.
- **Cuivre** : Les particules ressortent très nettement avec la cartographie du cuivre. Cela peut être pris comme une indication que ces particules sont plus riches en cuivre que le reste de la couche, puisqu'elles ne ressortent aussi nettement que dans la cartographie du cuivre, et pas des autres éléments.



Pour aller plus loin, nous présentons les spectres EDX représentatifs des deux régions, l'un sur la couche et l'autre sur une particule. Ces pointés sont respectivement indiqués en *Figure III.54.a* et *Figure III.54.b*. Le spectre A correspond à la couche, tandis que le spectre B correspond à la particule. Nous pouvons constater que la différence entre les deux est une forte augmentation des pics associés au cuivre dans la particule, et une stagnation (oxygène) ou une diminution (silicium) des autres pics. Puisque l'intensité des pics de cuivre augmente fortement dans la particule mais pas celui de l'oxygène, nous pouvons en conclure que ces particules sont plus riches en cuivre que la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ce qui signifie qu'elles sont constituées au moins partiellement de cuivre métallique. Si tel n'était pas le cas, l'intensité du pic d'oxygène devrait augmenter dans la particule, ce qui n'a pas été observé. L'hypothèse selon laquelle le cuivre métallique est localisé au niveau des particules se trouve donc confortée par ces résultats.

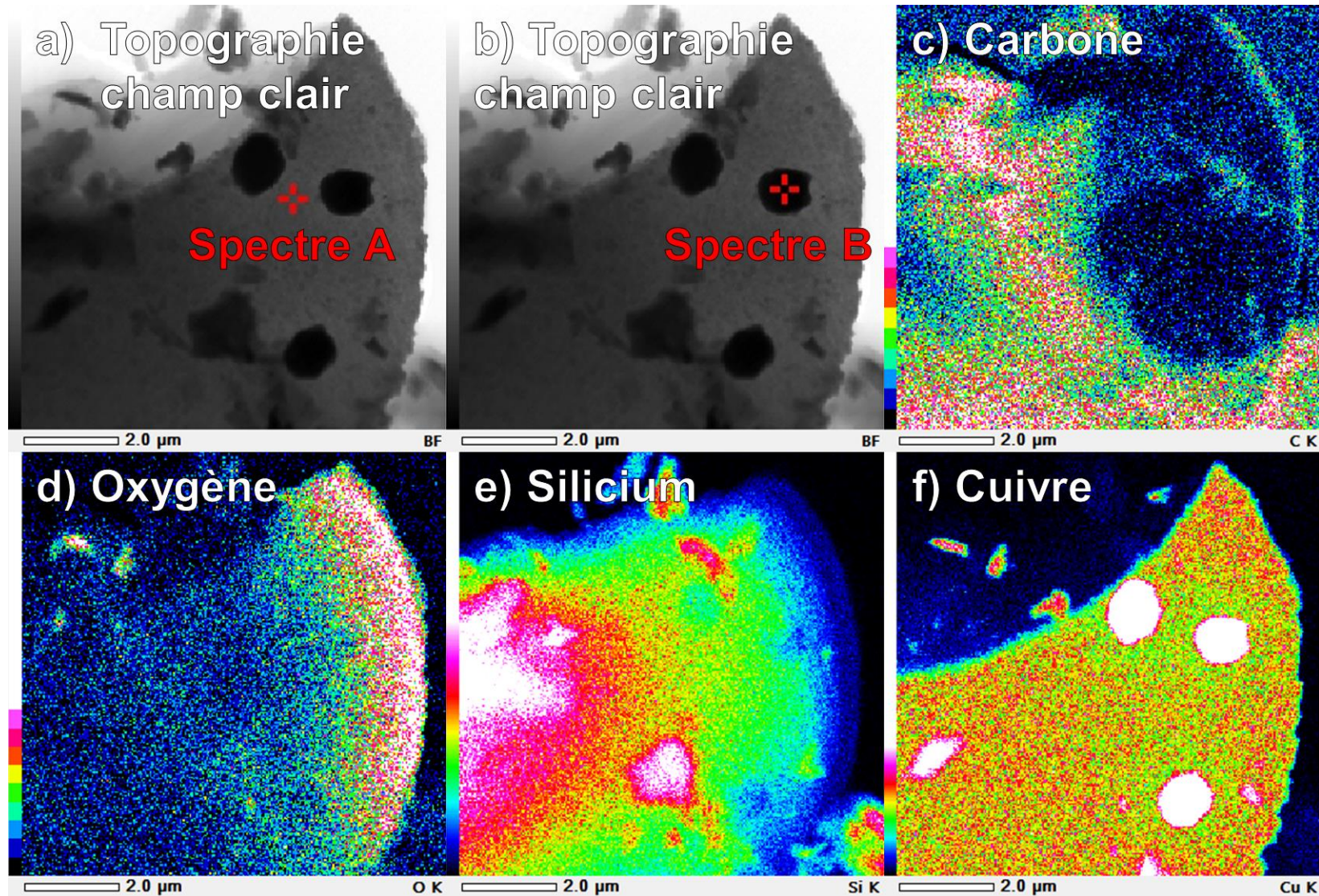


Figure III.54 : Images STEM (a et b) et cartographies EDX en **vue de face** pour différents éléments (c : carbone, d : oxygène, e : silicium et f : cuivre) de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenue sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  à 0,05M de précurseur et 5,10 Torr à 300°C, contenant du cuivre métallique d'après les diagrammes de DRX. La pression totale était de 15 Torr.

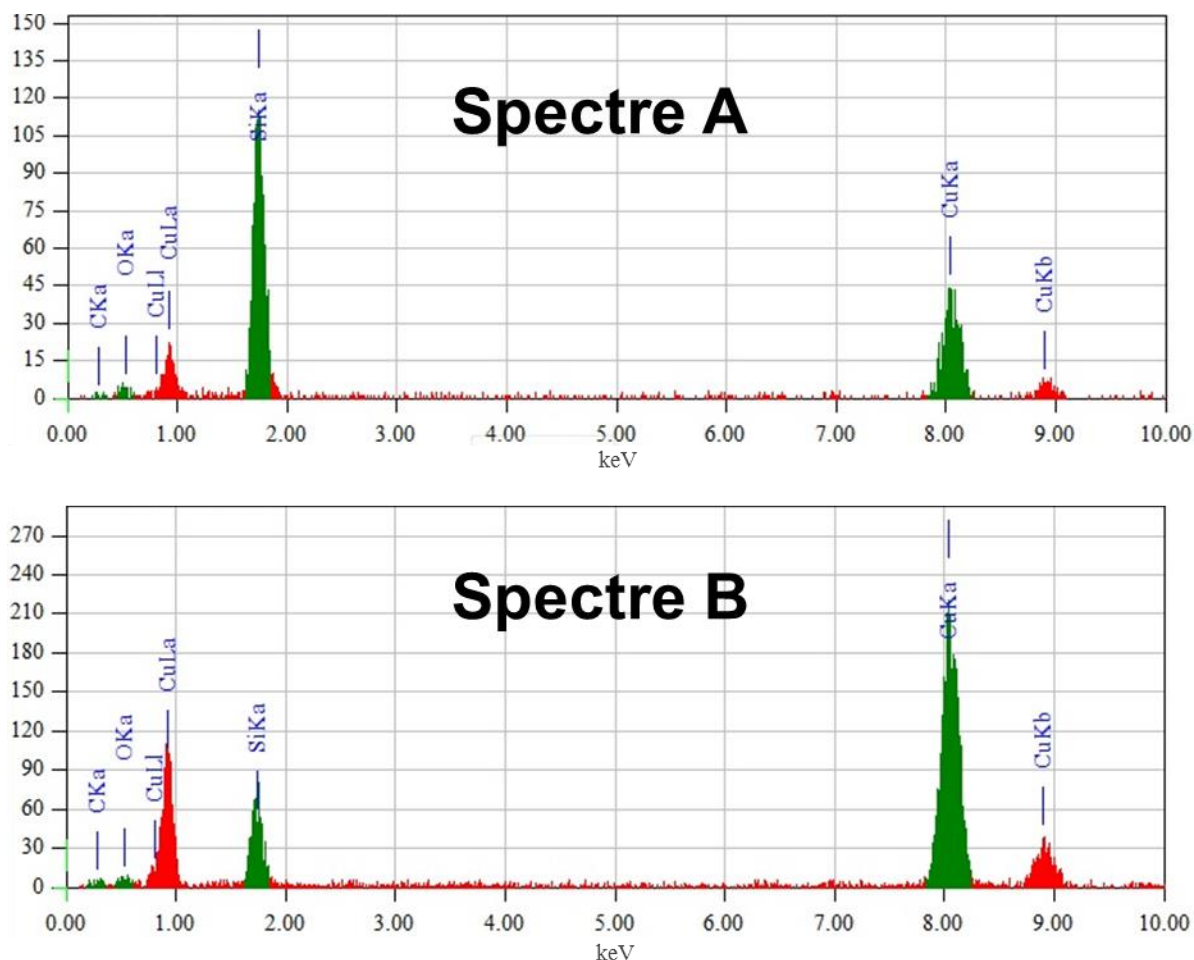


Figure III.55 : Spectres EDX obtenues en pointant les deux zones spécifiées en Figure III.54 (Spectre A : couche. Spectre B : particule) de la couche de Cu<sub>2</sub>O obtenue sur Si/SiO<sub>2</sub> à 0,05M de précurseur et 5,10 Torr à 300°C, contenant du cuivre métallique d'après les diagrammes de DRX. La pression totale était de 15 Torr.

Nous retrouvons donc le phénomène déjà constaté pour les dépôts sur silicium sans oxygène dans le réacteur en partie **III.2.c** : la présence de cuivre métallique. L'explication proposée avait été la libération de cuivre métallique lors de la décomposition du précurseur, devant être à nouveau oxydé pour obtenir la phase Cu<sub>2</sub>O. Ces nouveaux résultats confirment cette hypothèse puisque le facteur déterminant pour observer ou non la phase cuivre métallique semble être le rapport [O]/[Cu] dans le réacteur. Le cuivre métallique est présent si soit la quantité d'oxygène est faible (faible pression partielle d'oxygène), soit la quantité de cuivre est importante (forte concentration de précurseur), soit les deux. Cela peut s'expliquer par le fait que chaque atome de cuivre métallique libéré aura besoin d'oxygène pour être oxydé en Cu<sup>(+1)</sup>, donc plus la quantité de cuivre augmente, plus la quantité d'oxygène nécessaire pour tout oxyder est importante. Il en résulte que le critère principal déterminant la position par rapport à l'équilibre Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>2</sub>O+Cu est le ratio [O]/[Cu].

Le cuivre métallique n'est jamais observé à 250°C, y compris dans des conditions où à 300°C il est présent en quantité importante (0,03M ou 0,05M à 5,10 Torr d'oxygène). Cela peut provenir du fait que 250°C est une température inférieure à la température de décomposition du précurseur (260°C d'après le fournisseur). En réalité, il est même surprenant d'observer un dépôt à une telle température, puisque le précurseur ne devrait théoriquement pas être décomposé du tout. Il y a donc trois possibilités :

- La température réelle du substrat est, au moins localement, plus élevée que la température de consigne. En effet le thermocouple de mesure n'est pas exactement situé au même endroit que le porte-substrat et des différences sont donc possibles.
- Les températures de décomposition dans la littérature concernent les milieux inertes, dans lesquelles la molécule se décompose toute seule sans réactif extérieur. Dans le présent réacteur, de l'oxygène est présent et peut oxyder la partie organique du précurseur et donc le décomposer, même en faible quantité.
- Ces températures sont données à pression atmosphérique. Le réacteur n'est pas à pression atmosphérique et il est donc possible que la température de décomposition dans de telles conditions soit différente.

Dans tous les cas, le rendement du dépôt est peu important à 250°C, de ce fait il est envisageable que la quantité d'oxygène soit largement suffisante pour oxyder tout le cuivre métallique libéré et donc celui-ci ne se retrouve pas dans la couche, y compris dans des conditions qui à 300°C auraient conduit à sa présence.

Pour résumer, cette série en concentration et en pression partielle d'oxygène a mis en évidence l'existence d'un équilibre  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$ , dépendant du ratio  $[\text{O}]/[\text{Cu}]$ , et donc la nécessité de travailler à pression partielle d'oxygène suffisamment élevée pour n'avoir que la phase Cu<sub>2</sub>O. Les pressions partielles de 7,05 Torr et **9,15 Torr** conduisent aux meilleurs résultats. La vitesse de dépôt est sensible à la concentration de précurseur mais uniquement jusqu'à une certaine concentration au-delà de laquelle une saturation est observée. Cette concentration de saturation est inférieure ou égale à 0,01M à 250°C, aussi aucune variation de vitesse n'a été constatée à cette température. À 300°C, la saturation s'observe au-delà de 0,03M, mise en évidence par une chute de rendement à des concentrations plus fortes. Puisqu'augmenter la concentration à 0,05M n'aboutit pas à une augmentation de la vitesse de dépôt et augmente les risques d'obtenir la phase Cu métallique, il en résulte que la meilleure concentration parmi celles testées est **0,03M**. Il est possible, avec cette concentration, de déposer des couches de Cu<sub>2</sub>O sans phase parasite avec une vitesse de 150 nm/h. Il semble difficile d'obtenir des couches réellement plus épaisses en restant à 300°C.

#### III.3.d) Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène

La cristallinité des couches est un facteur important concernant leurs propriétés fonctionnelles. La température de dépôt est le paramètre qui présente l'influence la plus directe sur la taille de cristallites, comme montré en *Figure III.40*. Dans ce cadre la température a été variée entre 300 et 375°C pour compléter les résultats précédents. Pour chaque température, nous avons utilisé deux concentrations de précurseur en solution, et trois pressions partielles d'oxygène. La valeur de 24 Torr de pression partielle d'oxygène a nécessité une augmentation de la pression totale à 30 Torr.



Tableau III.7 : Conditions opératoires

Paramètre	Valeur
Précurseur	Cu(TFacac) <sub>2</sub>
Concentration de précurseur	0,03 et 0,05 mol.l <sup>-1</sup>
Température (porte-substrat)	300-375°C
Pression totale	15-30 Torr
Pression partielle d'oxygène	7,05-24 Torr

Les résultats sont présentés groupés pour chaque concentration de précurseur, 0,03 M et 0,05 M, respectivement en *Figure III.56* et *Figure III.57*. Les morphologies des couches ont été regroupées en trois codes couleur correspondant à trois morphologies différentes, qui sont dans la suite identifiés en tant que cas 1, cas 2 et cas 3.

- **Cas 1** : Couches lisses avec quelques particules (images non colorées). Cette morphologie apparaît dans les conditions standards.

- **Cas 2** : Couches sur lesquelles de nombreuses particules sont présentes (images colorées en **rouge**). Cette morphologie apparaît lorsque la pression partielle d'oxygène est faible. Ce cas de figure est similaire à celui rencontré en partie **III.3.c**) sous faible pression partielle d'oxygène.

- **Cas 3** : Couches granuleuses (images colorées en **vert**). Cette morphologie apparaît lorsque la température est supérieure ou égale à 350°C, et si la pression partielle d'oxygène est suffisamment importante.

Ces trois types de morphologies s'observent aussi bien à 0,03M qu'à 0,05M, de plus des conditions de dépôt similaires conduisent à la même morphologie.

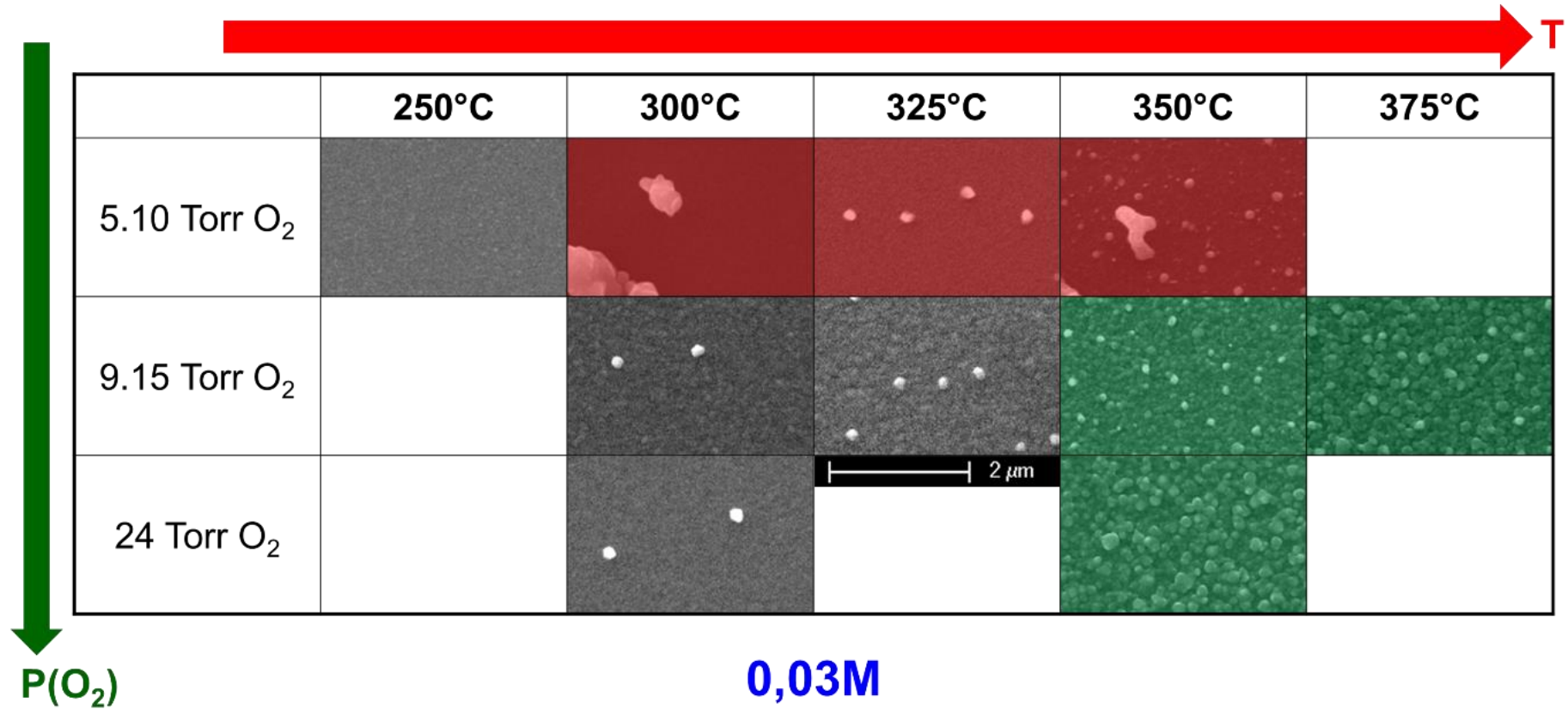


Figure III.56 : Morphologie de couches obtenues pour différentes températures et pressions partielles d'oxygène, à **0,03M**. Pression totale : 15 Torr sauf si la pression partielle d'oxygène vaut 24 Torr, auquel cas la pression totale vaut 30 Torr.

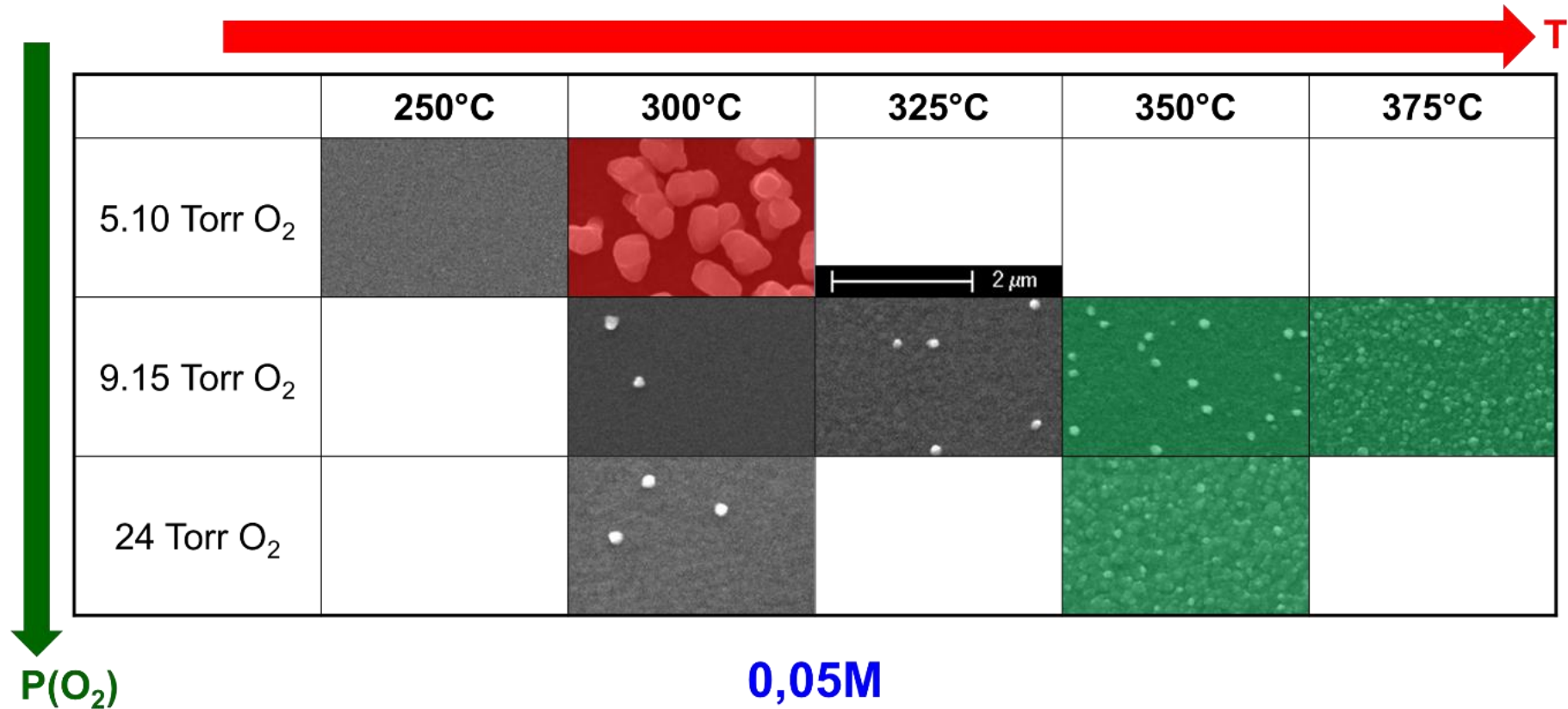


Figure III.57 : Morphologie de couches obtenues pour différentes températures et pressions partielles d'oxygène, à **0.05M**. Pression totale : 15 Torr sauf si la pression partielle d'oxygène vaut 24 Torr, auquel cas la pression totale vaut 30 Torr.

Les dépôts ayant la même morphologie ont également une structure cristalline et une composition similaire, d'après la diffraction des rayons X (*Figure III.58*) et la spectroscopie FTIR (*Figure III.59*). En particulier, en diffraction des rayons X, nous observons trois diagrammes typiques pratiquement identiques pour tous les dépôts de même morphologie qui peuvent être interprétés comme représentant d'une composition typique pour chaque morphologie :

- **Cas 1** : Dans les conditions standards, nous observons uniquement la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Le diagramme de DRX est présenté en noir dans la *Figure III.58*.
- **Cas 2** : Si la pression partielle d'oxygène est faible, une quantité importante de cuivre métallique est présente. Cela avait déjà été constaté précédemment à  $300^\circ\text{C}$ , et reste donc valable aux températures supérieures. Le diagramme de DRX est présenté en rouge dans la *Figure III.58*. Dans ce diagramme, un dédoublement des pics de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est constaté. Pour comprendre ce résultat, rappelons que des particules de taille importante sont présentes sur ces couches, et sont supposées être constituées de cuivre métallique. Il est possible que ces particules soient oxydées en  $\text{Cu}_2\text{O}$  en surface, ainsi les échantillons contiendraient le  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la couche proprement dite mais aussi le  $\text{Cu}_2\text{O}$  en surface des particules. Ceux-ci pourraient être soumis à des contraintes différentes en fonction de leur localisation, expliquant qu'ils diffractent à des angles légèrement différents, d'où le dédoublement des pics de  $\text{Cu}_2\text{O}$  constaté. Ce phénomène de dédoublement des pics est d'autant plus marqué que la quantité de grosses particules est importante, ce qui tend à corroborer cette hypothèse.
- **Cas 3** : Lorsque la température est élevée, nous obtenons principalement la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mais des traces de cuivre métallique sont clairement visibles, bien que beaucoup moins importantes qu'à faible pression partielle d'oxygène. Le diagramme de DRX est présenté en vert dans la *Figure III.58*.



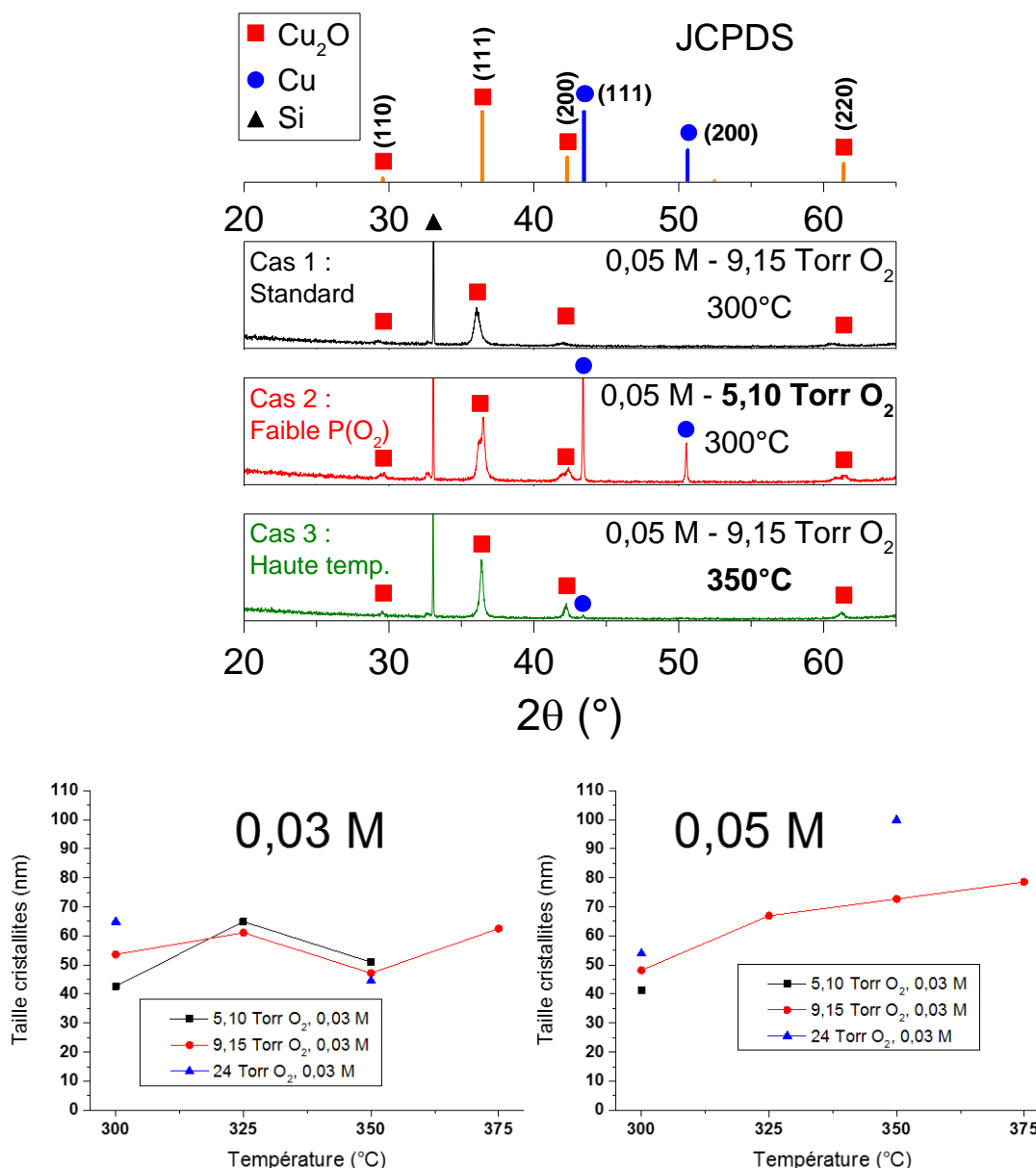


Figure III.58 : Diagrammes de diffraction X (en haut) pour différentes températures et pression partielles d'oxygène, représentant les cas 1 (standard, en noir), cas 2 (faible pression partielle d'oxygène (5,10 Torr), en rouge) et cas 3 (haute température (>350°C), en vert). Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température (en bas) à 0,03M et 0,05M. Pression totale : 15 Torr.

La taille des cristallites a été calculée pour l'ensemble des échantillons de cette série. Il semble toutefois difficile d'observer des tendances. En particulier, il n'est pas possible d'associer chaque cas à une taille de cristallites typique. À 0,05M et 9,15 Torr d'oxygène, la taille des cristallites augmente avec la température, mais il s'agit de la seule tendance observable.

Sur les spectres FTIR les différences sont moins marquées (Figure III.59), à l'exception du spectre mesuré sur la couche déposée à plus faible pression partielle d'oxygène et plus haute température. Ce résultat ressemble à celui présenté en Figure III.46 et pourrait être associé à un taux de cuivre métallique plus important, mais les bandes d'absorption n'ont pas pu être identifiées.

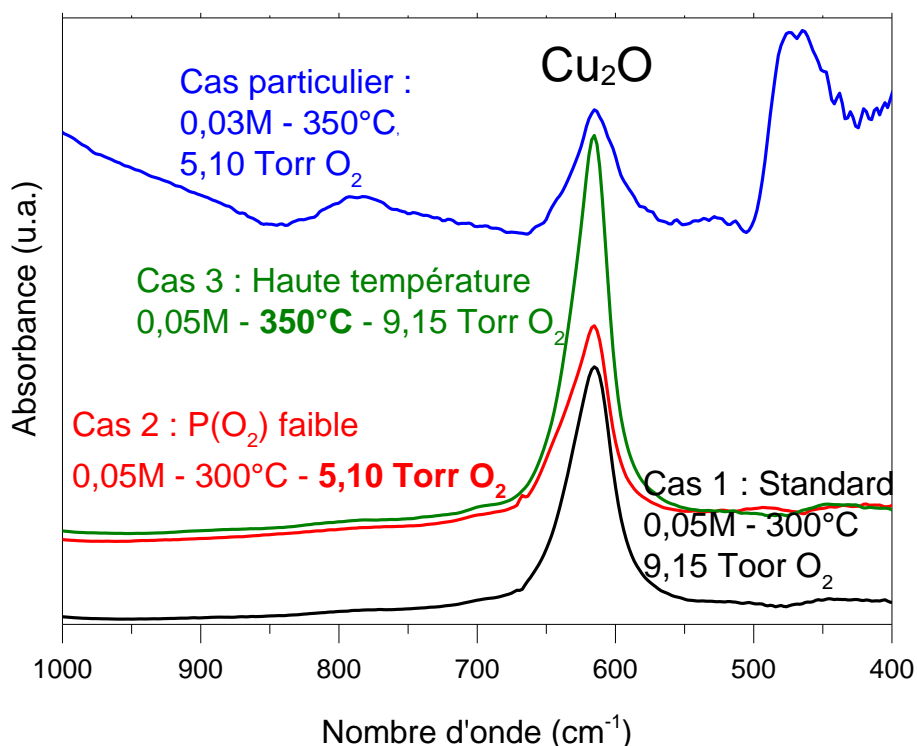


Figure III.59 : Spectres FTIR pour différentes températures et pression partielle d'oxygène, représentant les cas 1 (standard, en noir), cas 2 (faible pression partielle d'oxygène (5,10 Torr), en rouge) et cas 3 (haute température ( $>350^\circ\text{C}$ ), en vert). Pression totale : 15 Torr.

Si nous comparons les échantillons déposés avec une pression partielle d'oxygène faible, 5,10 Torr, une diminution de la température de dépôt de  $300^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$  permet de faire disparaître le cuivre métallique. Pour la pression partielle d'oxygène moyenne, 9,15 Torr, la couche déposée à  $300^\circ\text{C}$  ne contient pas de cuivre métallique, mais il est présent sur des couches déposées à  $350^\circ\text{C}$  et  $375^\circ\text{C}$ . Néanmoins, la densité de cuivre métallique semble plus faible que pour le dépôt à  $300^\circ\text{C}$  et 5,10 Torr de  $\text{P}(\text{O}_2)$ . Pour interpréter ces résultats il faut tenir compte du fait que la vitesse de dépôt à  $250^\circ\text{C}$  est très faible (45 nm/h), probablement dû à un faible rendement de la réaction de décomposition du précurseur à cette température. De ce fait, même une pression partielle d'oxygène faible peut être suffisante pour réoxyder la totalité des atomes de cuivre libérés. À  $300^\circ\text{C}$  en revanche, la réaction de décomposition du précurseur est bien plus rapide (conduisant à des vitesses de dépôt d'au minimum 100 nm/h), notamment en ce qui concerne la rupture de la liaison Cu-O (la plus faible de la molécule et donc la première à rompre) qui libère du cuivre métallique, d'où la possibilité d'observer du cuivre métallique dans la couche si le rapport  $[\text{O}]/[\text{Cu}]$  est faible. Si la décomposition des liaisons Cu-O de la molécule présente déjà un fort rendement à  $300^\circ\text{C}$ , l'augmentation de la température de dépôt ne devrait pas provoquer la présence de cuivre : la décomposition augmente probablement un peu par rapport à la température de dépôt de  $300^\circ\text{C}$ , mais elle est déjà presque en régime de saturation. Les dépôts à 24 Torr de pression partielle d'oxygène avaient été tentés dans le but d'éliminer cette phase de cuivre métallique à haute température, mais cette variation de pression partielle d'oxygène n'a pas suffi à faire disparaître complètement la phase métallique.

Des observations MET ont été effectuées afin d'explorer davantage les différentes morphologies et de répondre à cette question (Figure III.60). Les images MET confirment que les échantillons obtenus dans les conditions standards sont lisses. À basse pression partielle d'oxygène, nous observons une couche lisse et dense avec des grosses particules posées sur la surface. À haute température, les couches sont

particulièrement rugueuses. De plus, les couches obtenues dans les conditions standards sont plus épaisses, ayant une épaisseur de 300 nm contre 135-150 nm à basse pression d'oxygène, et 65-140 nm à haute température. Dans tous les cas, la structure est colonnaire, puisque les images en champ sombre montrent que la hauteur des grains est égale à l'épaisseur de la couche. La taille latérale des grains, en revanche, présente une évolution inverse par rapport à l'épaisseur, puisqu'elle est minimale dans les conditions standards (20-25 nm), et bien plus importante à basse pression d'oxygène (50-90 nm) ou à haute température (60-70 nm). Cette faible taille latérale des grains peut s'avérer potentiellement problématique vis-à-vis des propriétés de la couche, car elle implique une densité plus forte de joints de grains, lesquels constituent souvent des pièges électroniques et peuvent donc faire chuter la mobilité des charges, et par suite la conductivité. Néanmoins, concernant la morphologie et la composition, les conditions standards conduisent aux meilleurs résultats puisque les couches sont à la fois plus épaisses, plus lisses et sans phase autre que Cu<sub>2</sub>O.

Par ailleurs, le MET permettant de faire des analyses de diffraction locales tout en ayant une précision importante, cette technique semblait l'outil idéal pour analyser séparément la composition de la couche et celle des particules. De manière surprenante, les analyses n'ont décelé aucune présence de cuivre métallique dans la couche obtenue à basse pression d'oxygène, alors que d'après la diffraction des rayons X, cette couche en contenait une quantité non négligeable, et les analyses EDX présentées en *Figure III.55* confortaient cette hypothèse. Des analyses en rayons X ont été faites avant et après passage au MET, afin d'être sûr que le cuivre métallique ne s'était pas oxydé avec le temps, et ont donné des résultats similaires, signe que le cuivre était toujours présent en quantité importante dans la couche juste avant d'être observé au MET. Il est donc très étonnant de ne le trouver nulle part dans les analyses EDX du MET, ni dans la couche ni dans les particules (qui seraient du Cu<sub>2</sub>O pur selon ces analyses). Ceci s'est reproduit pour diverses méthodes de préparation de l'échantillon pour observation MET. L'explication de la non observation du cuivre métallique en TEM viendrait du fait que les différentes méthodes de préparation conduisent à l'oxydation du cuivre métallique.

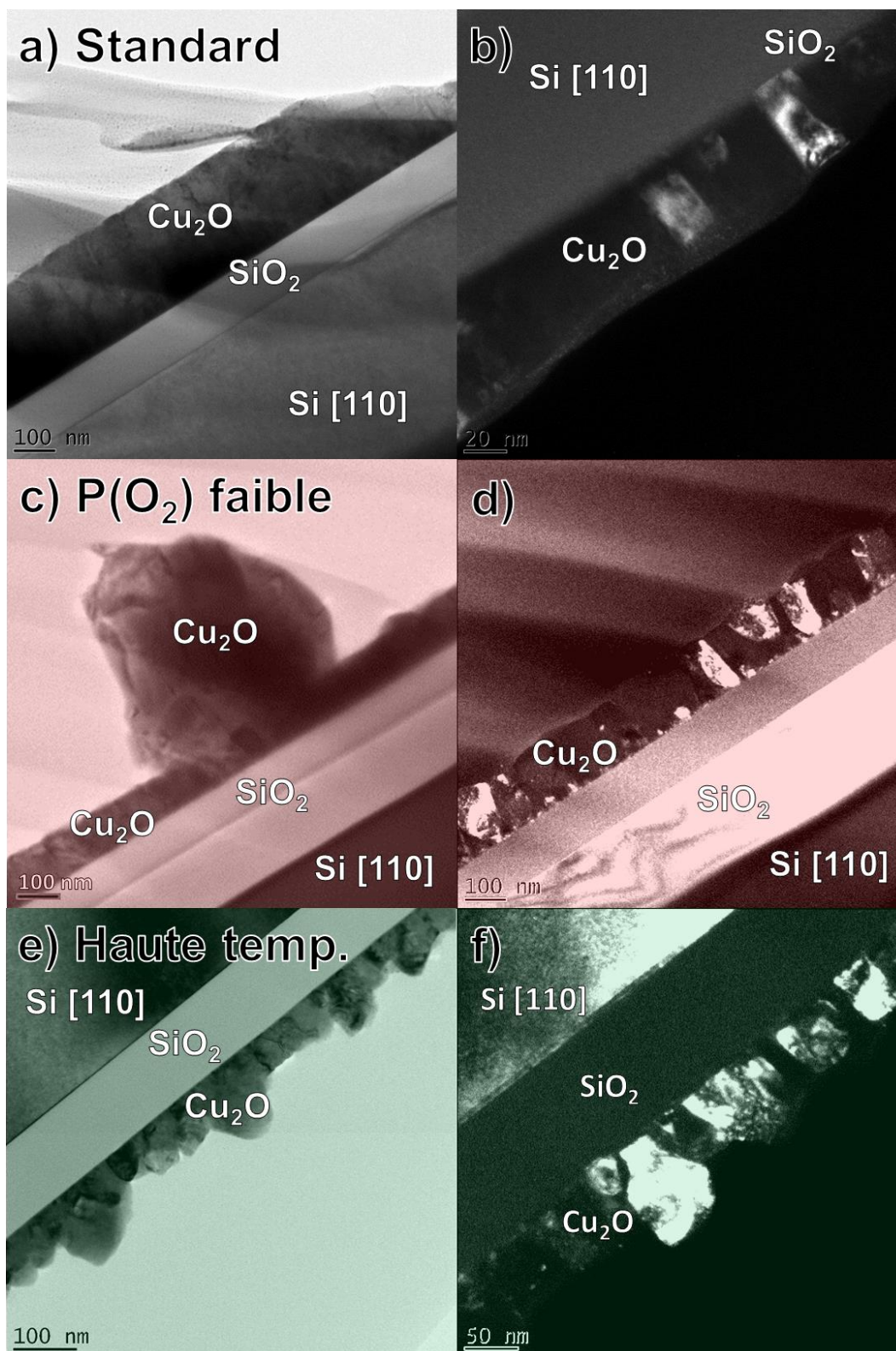


Figure III.60 : Images TEM en vue transverse de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues pour différentes températures et pressions partielles d'oxygène. La figure présente à gauche des images en champ clair et à droite des images en champ sombre pour les échantillons suivants : a) et b) : couche déposée à pression partielle d'oxygène standard : **9,15 torr  $\text{O}_2$** , et à  $300^\circ\text{C}$ , pression totale 15 Torr, avec une solution à 0,05M). c) et d) : couche déposée à faible pression partielle d'oxygène, **5,10 torr  $\text{O}_2$** , et à  $300^\circ\text{C}$ , pression totale 15 Torr, avec une solution à 0,05M. e) et f) : couche déposée à haute température, **9,15 torr  $\text{O}_2$** , et à  $375^\circ\text{C}$ , pression totale 15 Torr, avec une solution à 0,03M.

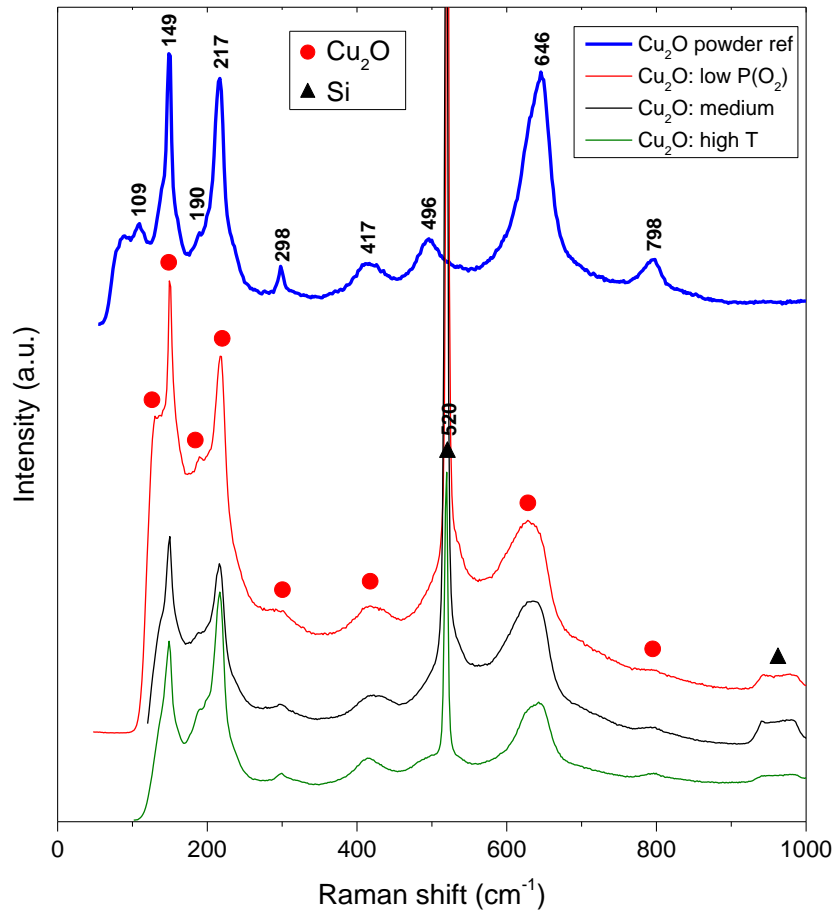


Figure III.61 : Spectres Raman pour différentes températures et pression partielles d'oxygène

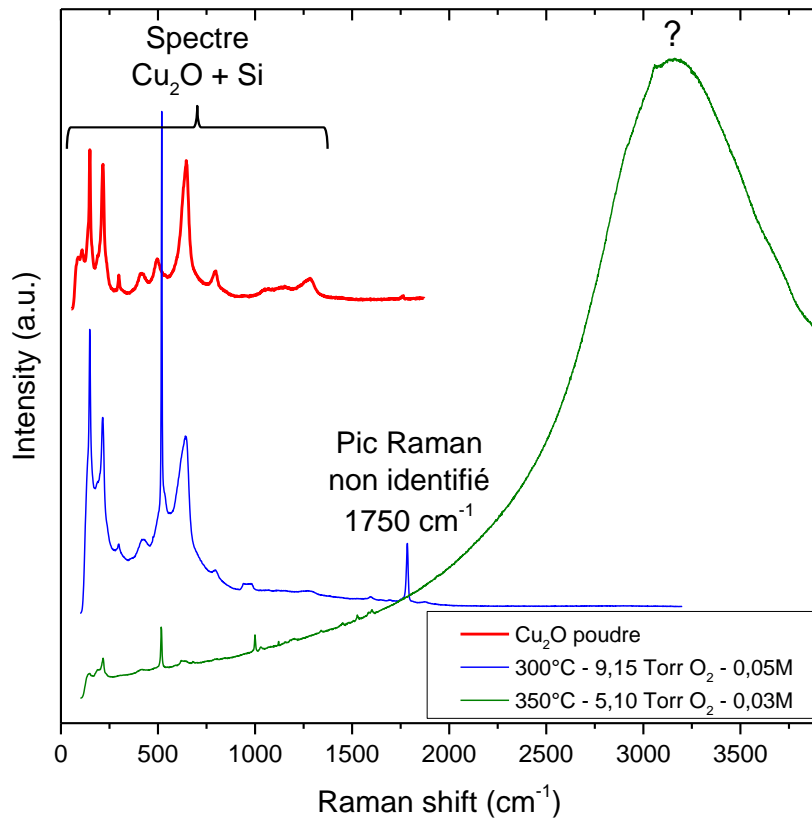


Figure III.62 : Spectres Raman montrant un exemple de pic à  $1750\text{ cm}^{-1}$  et de bosse dans les grands nombres d'onde.

Tableau III.8 : Intensité des pics Raman particuliers pour l'ensemble de la série

	300°C		325°C		350°C		375°C	
	1750 cm <sup>-1</sup> pic	600 nm bosse	1750 cm <sup>-1</sup> pic	600 nm bosse	1750 cm <sup>-1</sup> pic	600 nm bosse	1750 cm <sup>-1</sup> pic	600 nm bosse
5.10 Torr O <sub>2</sub> 0.03M	Moyen	Non	Moyen	Non	Non	Intense		
9.15 Torr O <sub>2</sub> 0.03M	Intense	Non	Moyen	Non	Très faible	Moyen	Très faible	Moyen
24 Torr O <sub>2</sub> 0.03M	Très faible	Non			Non	Faible		
5.10 Torr O <sub>2</sub> 0.05M	Moyen	Non						
9.15 Torr O <sub>2</sub> 0.05M	Intense	Non	Intense	Non	Non	Moyen	Non	Moyen
24 Torr O <sub>2</sub> 0.05M	Faible	Non			Non	Faible		

Pour compléter l'analyse de cette série d'échantillons, des spectres Raman ont été réalisés afin de vérifier les phases présentes en les comparant aux spectres de référence d'oxyde de cuivre[183–186]. Le cuivre métallique, étant un métal, n'est toutefois pas détectable en spectroscopie Raman. Un échantillon de poudre de Cu<sub>2</sub>O a également été passé en Raman afin de servir de témoin. Les pics détectés pour la poudre de Cu<sub>2</sub>O sont bien en accord avec la littérature[183], et les pics détectés pour les couches minces de cette série reproduisent ceux de la poudre, avec également un pic à 520 cm<sup>-1</sup> et une bosse entre 900 et 1000 cm<sup>-1</sup> attribués tous deux au silicium du substrat. Ceci est valable pour chacun des trois types de morphologie (*Figure III.61*).

En revanche, en plus des pics précédemment cités, un pic Raman à 1750 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une bosse centrée dans les grands nombres d'onde (entre 3000 et 6000 nm), sont parfois présents. La *Figure III.62* montre un exemple de pic et de bosse. Des mesures complémentaires ont permis d'établir, en faisant varier la longueur d'onde du laser (514 nm (vert) et 488 nm (bleu)), que le pic reste centré à 1750 cm<sup>-1</sup> peu importe la longueur d'onde du laser, signe qu'il s'agit bien d'un pic Raman. En revanche, la bosse se déplace en fonction de la longueur d'onde du laser, se décalant davantage vers les hauts nombres d'onde en passant du laser vert au laser bleu. Toutefois, si l'abscisse utilisée est la longueur d'onde au lieu du nombre d'onde, la bosse reste centrée vers 600 nm peu importe la longueur d'onde du laser, attestant que cette bosse correspond à un phénomène de fluorescence. Le *Tableau III.8* précise, pour chaque échantillon, si la bosse et/ou le pic sont présents, et avec quelle intensité. Quelques tendances semblent ressortir :

-La bosse à 600 nm n'est présente qu'à partir de 350°C, et son intensité est d'autant plus importante que la pression partielle d'oxygène est faible. Elle pourrait traduire la présence d'impuretés organiques dans la couche, qui seraient plus nombreuses à haute température en raison d'une décomposition plus avancée de la partie organique du précurseur.

-À l'inverse, le pic à 1750 cm<sup>-1</sup> est surtout présent à 300 et 325°C, et est plus intense lorsque la pression partielle d'oxygène est de 9,15 Torr (seule pression à laquelle il est détecté à partir de 350°C mais avec une intensité très faible). Ce pic est assez mystérieux et n'est pas reporté dans la littérature concernant le Cu<sub>2</sub>O, cela dit il faut préciser que les spectres Raman de la littérature ne dépassent généralement guère



1000 cm<sup>-1</sup>. Il pourrait traduire la présence de doubles liaisons C=O dans la couche, ce qui est possible compte tenu des précurseurs utilisés, mais il serait alors étrange de ne pas détecter cette même double liaison en spectroscopie FTIR et de voir ces liaisons disparaître à plus haute température. Ce pic est visible également pour la poudre, mais avec une intensité extrêmement faible. La question de l'interprétation de ce pic reste donc ouverte.

Une autre problématique majeure de cette série était de voir s'il était possible de contourner la chute de rendement entre 0,03M et 0,05M constatée à 300°C pour 9,15 Torr d'oxygène (*Figure III.42*). La *Figure III.63* répond à cette question : s'il est vrai que les rendements à 0,03M et 0,05M se rejoignent à haute température et donc que passer de 0,03M à 0,05M s'avère effectivement utile à de telles températures, il apparaît que le rendement est meilleur à 300°C qu'aux températures plus élevées, surtout pour 0,03M, ce qui se traduit par le fait que la vitesse de dépôt à haute température n'est pas plus élevée qu'à 300°C, voire plus faible, ce qui avait déjà été constaté avec les images MET. Il en résulte que les conditions dites standards (**300 ou 325°C, 9,15 Torr d'oxygène**) restent les plus intéressantes par rapport à la vitesse de dépôt et la rugosité des couches.

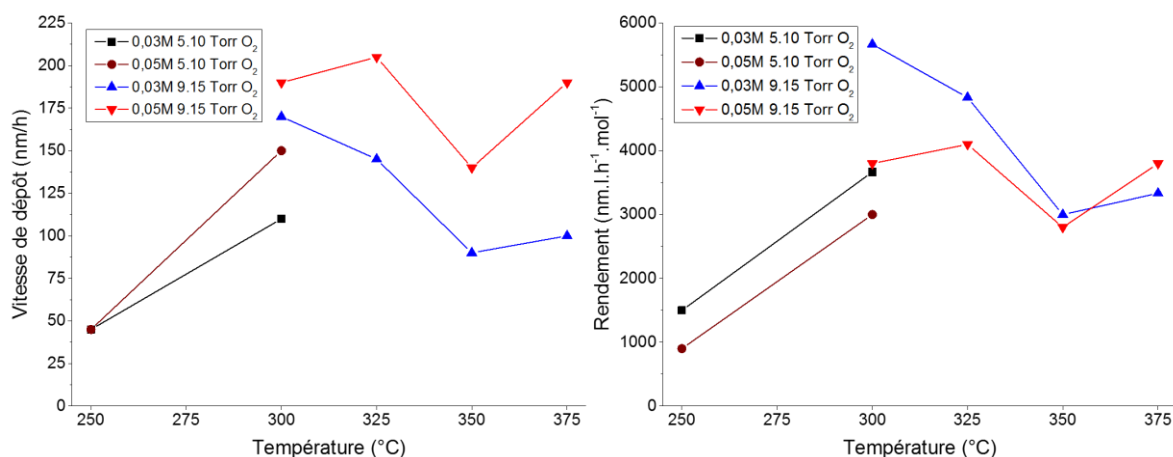


Figure III.63 : Evolution de la vitesse de dépôt (gauche) et du rendement (droite) en fonction de la température pour différentes pressions partielles et concentrations

Attention toutefois : rappelons que les couches obtenues sont très hétérogènes à l'échelle macroscopique, et que les résultats présentés ici concernent systématiquement la partie centrale du dépôt qui correspond à une épaisseur fine. Ainsi, le fait que les vitesses données ici soient plus faibles à haute température ne signifie pas que la couche est globalement plus fine pour une même durée de dépôt. En réalité, plus la température est élevée, plus la partie externe est épaisse, ce qui signifie que les couches sont plus hétérogènes à haute température (à l'inverse, à 250°C, les couches sont très homogènes mais aussi très fines partout). Ainsi à 350°C, la partie externe est si épaisse (dépassant le micron) qu'à l'œil nu, elle a l'apparence de Cu<sub>2</sub>O massif. Cela ne fait que renforcer l'intérêt des conditions standards, car dans l'idéal il est plus intéressant d'avoir des couches aussi homogènes que possible.

III.3.e) Dépôts avec le Cu(TMHD)<sub>2</sub>

Tableau III.9 : Conditions opératoires

Paramètre	Valeur
Précurseur	Cu(TMHD) <sub>2</sub>
Concentration de précurseur	0,0375 mol.l <sup>-1</sup>
<b>Température (porte-substrat)</b>	<b>337, 350, 363 et 375°C</b>
Pression totale	15 Torr
Pression partielle d'oxygène	9,15 Torr
Substrat	Si/SiO <sub>2</sub>
<b>Assistance UV</b>	<b>Avec et sans pour chaque T</b>

Afin de compléter l'étude, quelques dépôts ont été effectués avec le Cu(TMHD)<sub>2</sub>, afin de voir s'il est également possible de déposer des couches de Cu<sub>2</sub>O avec ce précurseur. La concentration a été fixée à 0,0375M, intermédiaire entre 0,03M et 0,05M, la pression totale à 15 Torr, et la pression partielle d'oxygène à 9,15 Torr. Les paramètres sont la température du porte-substrat, qui varie entre 300 et 375°C, et l'assistance UV, chaque dépôt ayant été testé avec et sans UV. La température est plus élevée qu'avec le Cu(TFacac)<sub>2</sub> car le Cu(TMHD)<sub>2</sub> se décompose à 315°C contre 260°C pour le Cu(TFacac)<sub>2</sub>, aussi il est attendu que la fenêtre de dépôt soit décalée vers de plus hautes températures. De plus, les parties internes et externes ont été considérées.

D'un point de vue morphologique (*Figure III.64*), peu d'évolution est constatée en fonction de la température. Les échantillons présentent des couleurs vives à l'œil nu (ce qui indique une rugosité faible limitant la réflexion diffuse), sauf à 375° sans UV, de ce fait 375°C est considérée comme une température de dépôt trop élevée. Les morphologies observées sont globalement lisses, avec la présence d'excroissances. Ces excroissances sont plus petites sous UV et dans la partie externe. Par ailleurs, la partie externe présente des vagues alors que la partie interne est beaucoup plus homogène. Toutes choses considérées, le dépôt à 363°C sous UV a une partie interne dont la morphologie n'est pas sans rappeler celles observées pour le Cu(TFacac)<sub>2</sub> dans les conditions standards.



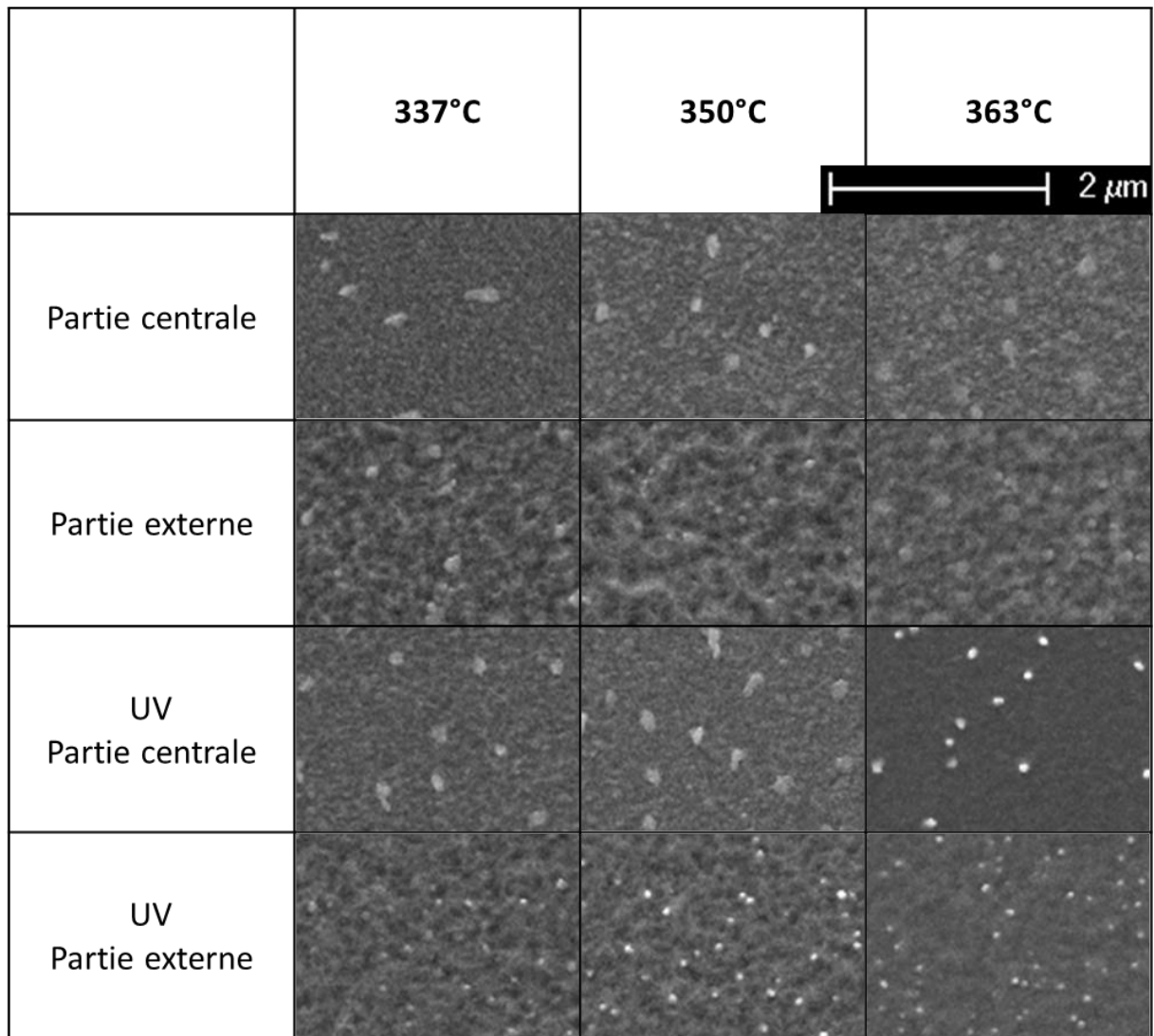


Figure III.64 : Morphologie obtenue pour différentes températures sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ , avec et sans UV. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

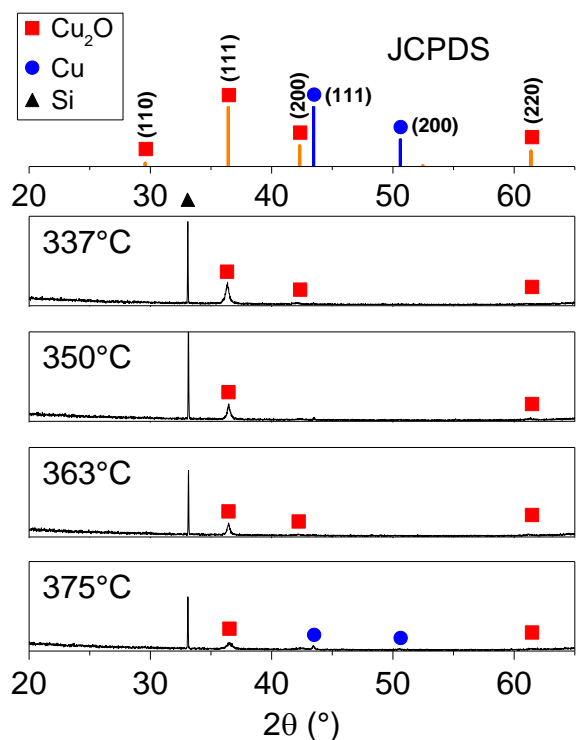


Figure III.65 : Diagrammes de diffraction des rayons X des **parties internes** pour différentes températures, **sans UV**. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

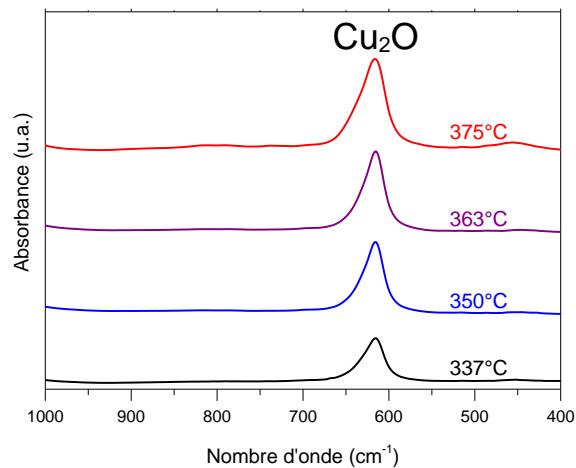


Figure III.66 : Spectres FTIR des **parties internes** pour différentes températures, **sans UV**. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

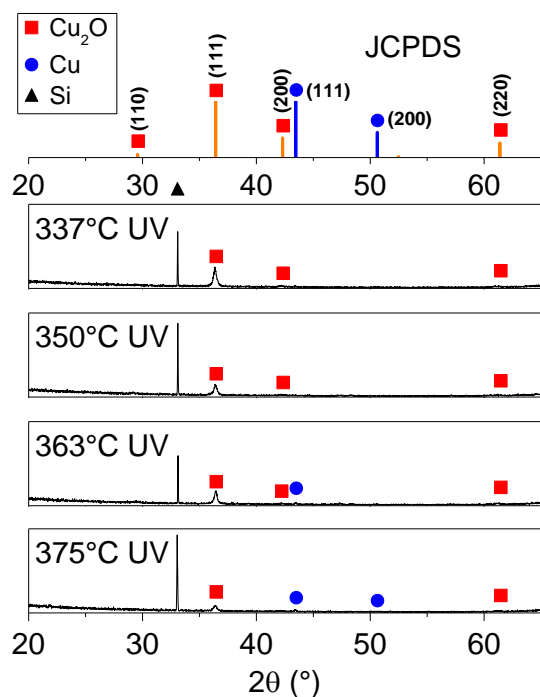


Figure III.67 : Diagrammes de diffraction des rayons X des **parties internes** pour différentes températures, **avec UV**. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

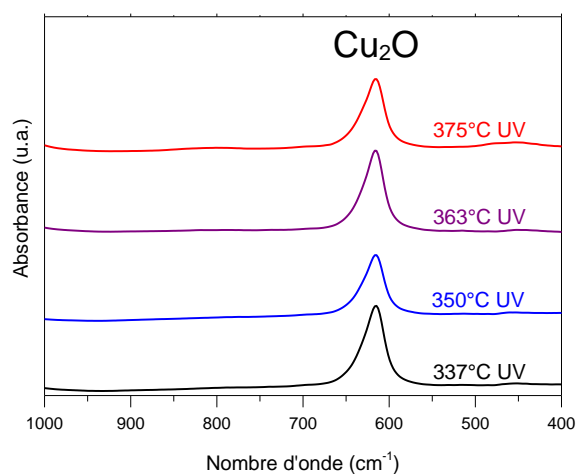


Figure III.68 : Spectres FTIR des **parties internes** pour différentes températures, **avec UV**. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

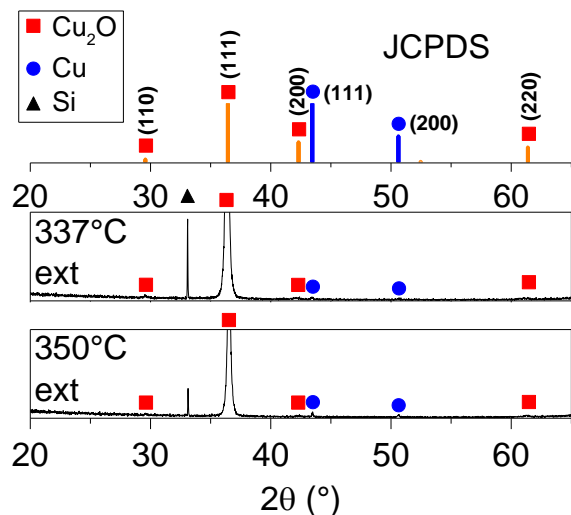


Figure III.69 : Diagrammes de diffraction des rayons X des **parties externes** pour différentes températures, **sans UV**. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

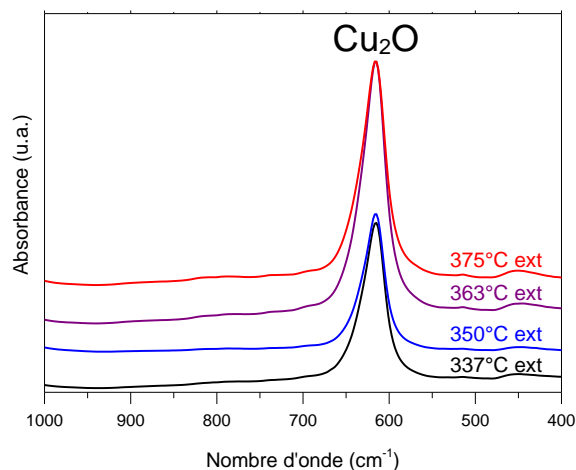


Figure III.70 : Spectres FTIR des **parties externes** pour différentes températures, **sans UV**. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

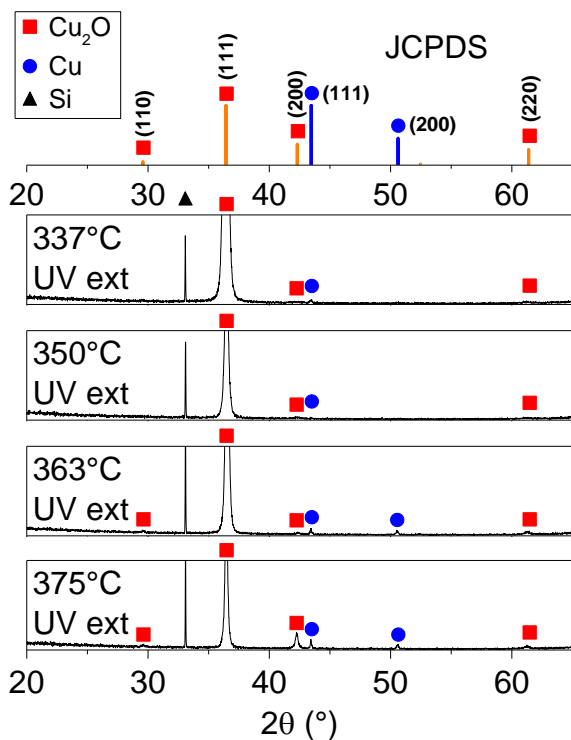


Figure III.71 : Diagrammes de diffraction des rayons X des **parties externes** pour différentes températures, **avec UV**. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

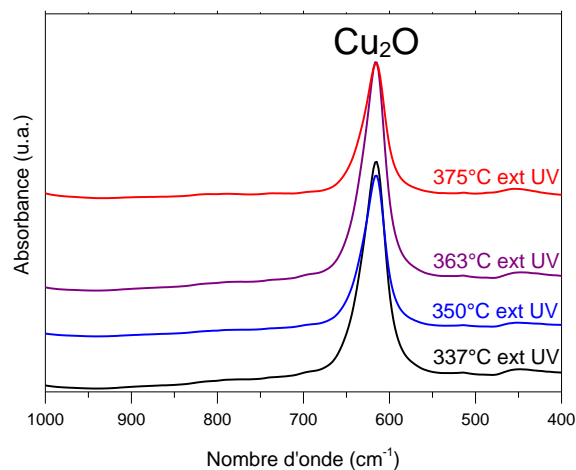


Figure III.72 : Spectres FTIR des **parties externes** pour différentes températures, **avec UV**. Concentration de précurseur : 0,0375M. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Pression totale : 15 Torr.

Au niveau de la composition, si nous observons bien systématiquement la phase Cu<sub>2</sub>O, nous retrouvons également la phase cuivre métallique lorsque la température est élevée (*Figure III.65, Figure III.67, Figure III.69 et Figure III.71*). Toutefois celle-ci n'apparaît pas à la même température suivant que nous nous intéressons à la partie interne ou externe, ou que l'assistance UV soit active ou non. Ainsi, pour la partie interne et sous UV, la phase Cu métallique apparaît dès 363°C (*Figure III.67*), alors que sans UV elle n'apparaît qu'à 375°C (*Figure III.65*). Il est surprenant de constater que l'assistance UV semble favoriser l'apparition de la phase cuivre métallique. En effet, il était attendu que l'assistance UV conduise à la formation d'ozone à partir de l'oxygène et donc rende le milieu réactionnel plus oxydant. Dans ce cas, nous nous attendrions à observer moins de cuivre métallique et celui-ci devrait donc apparaître à des températures plus élevées. Il y a donc plusieurs hypothèses possibles :

-Soit l'assistance UV ne produit pas d'ozone et ne rend pas le milieu réactionnel plus oxydant. Elle favoriserait alors des réactions conduisant au dépôt de cuivre métallique.

-Soit l'assistance UV produit bien de l'ozone ou en tout cas rend le milieu plus oxydant, mais cela se limite à favoriser la rupture de la liaison Cu-O mais pas la ré-oxydation du cuivre.

-Soit l'assistance UV produit bien de l'ozone, mais celui-ci est si réactif qu'il réagit rapidement avec tout, notamment la partie organique du précurseur ou le solvant, ce qui fait qu'il ne reste plus assez d'oxygène disponible pour oxyder le cuivre métallique.

-Soit l'assistance UV est en réalité sans effet et nous sommes proche du point d'équilibre Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>2</sub>O + Cu. Les tendances observées seraient en réalité des problèmes de reproductibilité.

Quoi qu'il en soit, ces résultats rappellent ceux observés en **III.3.d**) où passer de 300-325°C à 350-375°C faisait apparaître la phase cuivre métallique dans la partie interne. Avec le Cu(TMHD)<sub>2</sub>, la principale différence est que le cuivre apparaît à une température plus élevée. Il est possible d'augmenter la température de dépôt jusqu'à 350°C sans faire apparaître le cuivre métallique dans la partie interne.

Concernant la partie externe, le cuivre métallique y est visible dès 337°C, que ce soit avec (*Figure III.71*) ou sans (*Figure III.69*) assistance UV. L'intensité des pics de cuivre métallique est cependant faible devant l'intensité du pic (111) de Cu<sub>2</sub>O. Il est à noter une chute de l'intensité des pics de Cu<sub>2</sub>O à 375°C, dans les parties internes et externes.

Les spectres FTIR (*Figure III.66, Figure III.68, Figure III.70 et Figure III.72*) confirment la présence de Cu<sub>2</sub>O que ce soit pour les parties internes et externes.

En résumé, il est donc bien possible de déposer du Cu<sub>2</sub>O en utilisant du Cu(TMHD)<sub>2</sub>. Néanmoins, tout comme avec le Cu(TFacac)<sub>2</sub>, la température ne doit pas être trop élevée sous peine d'avoir également du cuivre métallique dans la couche, ceci à partir de 363°C sous UV, et à partir de 375°C sans UV. Étant donné que le cuivre métallique s'observe à partir de 363°C dans la partie interne et quelle que soit la température dans la partie externe, la température de **350°C** a été retenue comme température idéale pour le Cu(TMHD)<sub>2</sub>.

#### Conclusion de la série 2 : Couches minces de Cu<sub>2</sub>O déposées sur Si-SiO<sub>2</sub>

Ces dépôts ont permis de déterminer les conditions dans lesquelles il est possible de déposer avec succès des couches de Cu<sub>2</sub>O à la fois continues, avec une vitesse de dépôt optimale et sans phase parasite,

en mettant en lumière les rôles respectifs de la concentration de précurseur, la pression partielle d'oxygène et la température.

Les deux premiers, en agissant sur le ratio  $[O]/[Cu]$  dans le réacteur, vont jouer sur l'équilibre  $(Cu_2O)/(Cu_2O + Cu)$  : si la proportion d'oxygène dans le réacteur est faible (concentration de précurseur élevée et/ou pression partielle d'oxygène faible), alors du cuivre métallique sera présent en plus de la couche de Cu<sub>2</sub>O. Ainsi, la concentration de précurseur étant fixée, la pression partielle d'oxygène doit être suffisamment importante pour empêcher la formation de la phase cuivre métallique.

La concentration de précurseur joue également un rôle sur la vitesse de dépôt : globalement, celle-ci augmente avec la concentration de précurseur. Toutefois, il semble y avoir une concentration limite au-delà de laquelle il n'y a plus d'augmentation, et qui dépend de la température. En effet, à 250°C, aucun effet de la concentration n'a été constaté, donc cette concentration limite est inférieure ou égale à 0,01M, aucun dépôt n'ayant été effectué à une concentration inférieure. À 300°C, une chute de rendement est constatée entre 0,03M et 0,05M et se traduit par une faible différence de vitesse de dépôt entre les couches obtenues avec ces concentrations.

La température joue à la fois sur la composition des couches et sur la vitesse de dépôt. En effet, la phase cuivre métallique n'a ainsi jamais été observée à 250°C, y compris pour 0,05M de précurseur et 5,10 torr d'oxygène, alors qu'elle est observée dans les mêmes conditions mais à 300°C. Déposer à 350°C ou plus conduit à la formation de la phase cuivre métallique, bien qu'en quantité moindre qu'à basse pression partielle d'oxygène. Ainsi, augmenter la température favorise l'apparition de la phase cuivre métallique, ce qui pourrait signifier que la réaction de décomposition du ligand après la rupture de la liaison Cu-O dans le précurseur est davantage favorisée par la température que la réaction d'oxydation du cuivre métallique. La température peut également favoriser la réaction de dépôt, puisque la vitesse de dépôt augmente globalement avec la température. Toutefois, augmenter la température conduit également à l'obtention de couches plus hétérogènes, et au-delà de 325°C ce phénomène prend une telle ampleur que la partie interne des couches, utilisée pour faire ces mesures, devient plus fine. Globalement, des températures de 300 ou 325°C constituent le meilleur compromis entre composition, vitesse de dépôt et hétérogénéité.

La pression partielle peut également jouer un rôle sur la vitesse de dépôt, car l'oxygène étant un précurseur, augmenter sa concentration (c'est-à-dire la pression partielle d'oxygène) peut rendre le dépôt plus rapide. Ce phénomène est toutefois peu marqué.

### Couches minces de Cu<sub>2</sub>O non dopées : Conclusion

Ces dépôts de couches de Cu<sub>2</sub>O non dopé ont permis d'établir deux résultats principaux : le rôle très important du substrat d'une part, et l'existence d'un équilibre  $(Cu_2O)/(Cu_2O + Cu)$  qui dépend du rapport  $[O]/[Cu]$  et de la température.

D'après ces résultats, le choix du substrat est le paramètre le plus important parmi tous ceux qui ont été étudiés dans ce chapitre. Nous avons observé une nette dichotomie entre les dépôts sur Si d'une part, et les dépôts sur Si/SiO<sub>2</sub> d'autre part. C'est-à-dire que les dépôts effectués sur le même substrat affichent de fortes similitudes entre eux, y compris lorsque des paramètres autre que le substrat varient. Ainsi les dépôts sur silicium affichent des couleurs ternes et sont fortement hétérogènes à l'échelle microscopique, allant jusqu'à la présence de zones sans dépôt. Ce comportement est associé à une croissance en îlots[47],

qui manifestement ne se produit plus sur Si/SiO<sub>2</sub>, les dépôts sur ce substrat étant de réelles couches minces continues, homogènes à l'échelle microscopique (à condition d'être dans le domaine de stabilité de Cu<sub>2</sub>O) et affichant des couleurs d'interférences vives. Il n'est en réalité guère étonnant de constater que le substrat soit un paramètre important, puisqu'il intervient dans la chimie de la MOCVD au niveau du démarrage de la croissance, et de telles dépendances peuvent être observées pour le dépôt de matériaux divers [176–182]. Dans notre cas, par rapport à notre objectif d'obtenir des couches de Cu<sub>2</sub>O de bonnes qualité, les substrats de Si/SiO<sub>2</sub> constituent le meilleur choix.

Sur un même substrat, nous avons également mis en évidence l'existence d'un équilibre (Cu<sub>2</sub>O)/(Cu<sub>2</sub>O + Cu). Celui-ci a été observé sur les deux substrats, même si l'étude sur Si/SiO<sub>2</sub> est bien plus fournie. Le cuivre métallique est libéré lors de la décomposition des précurseurs de cuivre, en raison de la covalence (55%) des liaisons Cu-O. Si la quantité d'oxygène dans le réacteur est insuffisante, une partie de ce cuivre métallique ne pourra pas être oxydée en Cu<sub>2</sub>O et pourra alors se retrouver dans la couche. De ce fait, le rapport [O]/[Cu] est très important vis-à-vis de la présence de cuivre métallique, ce qui impose de travailler à pression partielle d'oxygène suffisamment élevée et avec une concentration de précurseur raisonnable. La décomposition plus importante du ligand organique du précurseur avec l'augmentation de la température consommant une part plus importante de l'oxygène disponible conduit à la présence de cuivre métallique dans la couche. Cependant, cette voie de formation conduit à des quantités de cuivre métallique bien inférieures à celles liées à l'influence du rapport [O]/[Cu].

La maîtrise de ces phénomènes nous a permis de déterminer les conditions optimales de dépôt de couches de Cu<sub>2</sub>O pures, pour le Cu(TFacac)<sub>2</sub> comme pour le Cu(TMHD)<sub>2</sub>. Dans les deux cas, une pression partielle d'oxygène de 9,15 Torr donne de bons résultats et limite les risques d'apparition de cuivre métallique. Avec une telle pression d'oxygène, pour le Cu(TFacac)<sub>2</sub>, la température de dépôt peut monter jusqu'à 325°C inclus sans risque de voir du cuivre métallique dans la partie interne, tandis que pour le Cu(TMHD)<sub>2</sub> il est possible de monter jusqu'à 350°C. Le fait que le cuivre métallique apparaisse à des températures plus élevées avec le Cu(TMHD)<sub>2</sub> peut être relié au fait que ce précurseur se décompose à une température plus élevée que le Cu(TFacac)<sub>2</sub>.

Par rapport aux enjeux de la thèse, nous n'avons pas pu mettre en évidence un effet de l'assistance UV, celle-ci conduisant à peu voire pas de différence.

Les conditions optimales de dépôt de couches de Cu<sub>2</sub>O ayant été établies, nous pouvons à présent songer à leur dopage et nous intéresser à leurs propriétés fonctionnelles, à savoir leur résistivité, leur gap optique et leur transmittance dans le visible.



Chapitre IV : Oxyde  
cuivreux dopé au strontium



## Chapitre IV : Oxyde cuivreux dopé au strontium

<b>IV.1) Série n°3 : Influence de la température du porte-substrat et de la nature du précurseur de cuivre sur le contenu de strontium dans les couches de <math>\text{Cu}_2\text{O}</math>.</b>	<b>149</b>
<b>IV.2) Série n°4 : Influence du taux de dopage en strontium sur les propriétés fonctionnelles des couches de <math>\text{Cu}_2\text{O}</math>.</b>	<b>154</b>
IV.2.a) Concentration de strontium : Comparaison entre les teneurs dans le film et dans la solution précurseur.	155
IV.2.b) Influence de la concentration de strontium sur la morphologie.	157
IV.2.c) Influence de la concentration de strontium sur les phases en présence.	161
IV.2.d) Influence de contenu en strontium sur les propriétés électriques et optiques.	163
Densité de porteur	166
Résistivité	168
Mobilité	168
Propriétés optiques	169
IV.2.e) Relation entre dopage, morphologie et résistivité.	170
Analyse de couches caractéristiques par MET.	170
Analyse de couches caractéristiques par EBSD.	174
Analyse de couches caractéristiques par XPS.	175
Influence du taux de dopage sur les propriétés de la couche : conclusion	181
<b>Conclusion : Oxyde cuivreux dopé au strontium</b>	<b>182</b>

Ce chapitre a pour objectif de présenter les effets du dopage au strontium sur les propriétés fonctionnelles des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En effet, nous avons vu au cours du **Chapitre III** que les couches non dopées de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont une résistivité importante, de l'ordre de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Afin d'améliorer les propriétés de ces couches sans changement drastique des conditions de dépôt, le dopage est une solution possible. Pour cela, le strontium a été choisi comme dopant afin de confirmer les calculs ab initio de M. Nolan présentés au **Chapitre I**[2]. Selon ces calculs, la modification de la structure de bandes induite par le dopage au strontium devrait provoquer un élargissement de la bande interdite de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Cela devrait se traduire par un gap optique et une transmission dans le visible accrus puisque la partie bleue du spectre visible ne serait alors plus totalement absorbée. Il n'est pas donné de conclusion définitive concernant l'effet sur la résistivité, les possibilités supposées étant soit qu'elle reste inchangée avec le dopage, soit chute légèrement. Nous envisageons dans la présente étude deux objectifs principaux : vérifier expérimentalement les calculs ab initio concernant l'effet du dopage, et améliorer les propriétés fonctionnelles des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Pour parvenir à cet objectif, nous avons, dans un premier temps, fait varier la température de dépôt avec une concentration de strontium en solution fixe, afin d'établir l'influence de la température sur l'incorporation de strontium dans les couches. Cette étude a été réalisée avec les 2 précurseurs de cuivre présentés dans le **Chapitre III**. Une fois ce paramètre de dépôt déterminé, une série de dépôts à teneur en strontium variable a été obtenue pour étudier l'influence de la composition sur les propriétés morphologiques, structurales et fonctionnelles.

#### IV.1) Série n°3 : Influence de la température du porte-substrat et de la nature du précurseur de cuivre sur le contenu de strontium dans les couches de $\text{Cu}_2\text{O}$ .

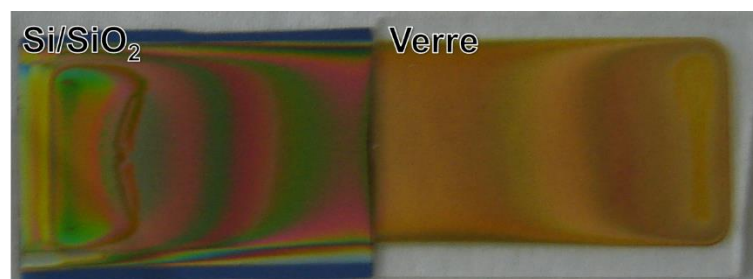
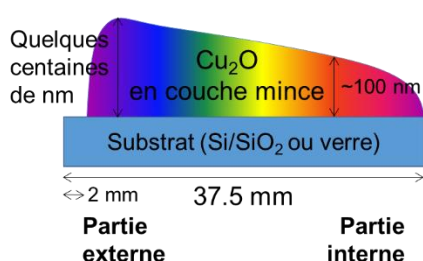
Ces premiers tests, dont les conditions sont résumées dans le *Tableau IV.1*, ont pour but de déterminer l'influence sur le dopage de la température de dépôt ainsi que du précurseur de cuivre. Le système d'évaporation par injection liquide permet d'utiliser une solution unique contenant les différents précurseurs à condition d'une part, que les précurseurs soient solubles dans un même solvant, et d'autre part, que les températures d'évaporation des précurseurs soient compatible entre elles. Nous avons utilisé le m-xylène comme solvant, dans lequel le précurseur de strontium, le  $\text{Sr}(\text{THMD})_2$  triglyme se dissout facilement.

La concentration de strontium dans la solution est fixée à 0,0125 M soit un rapport  $[\text{Sr}]/([\text{Sr}]+[\text{Cu}])$  de 25%. Ce rapport est très élevé au point d'être plus proche de l'alliage que du dopage, mais il a été choisi afin d'assurer un contenu en strontium dans la couche qui puisse être détectable par une technique simple comme l'EDS. Il va permettre aussi de déterminer les phases présentes dans la couche : en effet l'ajout de strontium peut aboutir à la présence de phases indésirables, mais celles-ci peuvent être plus ou moins présentes en fonction des paramètres. Les conditions de pression, la durée de dépôt ainsi que les paramètres d'injection restent les mêmes que présentés au paragraphe **III.3.e**). Les températures de dépôt testées sont 300°C, 325°C, 350°C, 363°C et 375°C, à chaque fois avec et sans UV.

Tableau IV.1 : Conditions opératoires pour l'étude de l'incorporation de strontium dans la couche

Paramètres	Valeur
Précurseur	<b>Cu(Tfacac)<sub>2</sub>, Cu(TMHD)<sub>2</sub>, Adduit Sr(TMHD)<sub>2</sub>.triglyme</b>
Concentration de précurseur	<b>0.05 mol.l<sup>-1</sup></b>
Ratio [Sr]/([Sr]+[Cu])	25%
Température (porte-substrat)	<b>300-375°C</b>
Pression totale	15 torr
Pression partielle d'oxygène	9.15 torr
Substrat	<b>Si/SiO<sub>2</sub> - Verre</b>
Assistance UV	<b>Avec et sans pour chaque température et précurseur</b>

Cu(TFacac)	Cu(TFacac) + UV
Cu(TMHD)	Cu(TMHD) + UV

Figure IV.1 : Schéma (gauche) et photographie (droite) de dépôts de Cu<sub>2</sub>O contenant du strontium sur Si/SiO<sub>2</sub> et sur verre.

Les dépôts présentent un aspect brillant, affichant des couleurs d'interférence, ressemblant au dépôt de la Figure IV.1 montré à titre d'exemple. Les couleurs d'interférence sont nettement visibles sur Si/SiO<sub>2</sub>. Sur verre, ces couleurs sont également visibles, mais suivant l'angle sous lequel l'échantillon est observé, la couleur jaune par transparence tend à prendre le dessus, comme dans le cas de la photographie ci-dessus. Les différences d'un échantillon à l'autre se situent au niveau des couleurs d'interférence, qui varient suivant l'épaisseur, qui peut présenter des variations d'un dépôt à l'autre, notamment pour la partie externe. La partie interne a toujours une épaisseur proche de 100 nm.

L'analyse par microsonde des couches obtenues a permis de déterminer la composition des couches de Cu et Sr. Nous avons représenté le taux atomique de strontium relatif au cuivre, ainsi que le taux de fluor atomique brut, pour les différentes températures de dépôt (Figure IV.2). Les données en cercle correspondent aux couches synthétisées à partir de Cu(TFacac)<sub>2</sub>, et les triangles à celles obtenues à partir de Cu(TMHD)<sub>2</sub>. Nous pouvons constater une contamination au fluor, qui n'a jamais été observée pour les couches non dopées, dans l'ensemble des couches de cette série, y compris celles obtenues à partir de précurseurs non fluorés. De son côté, le strontium s'incorpore beaucoup plus avec le Cu(TMHD)<sub>2</sub> qu'avec le Cu(TFacac)<sub>2</sub>. Par ailleurs, le contenu en fluor semble corrélé à la présence de strontium : en général, plus le taux de strontium est élevé, plus le taux de fluor est élevé également. La température ainsi que l'assistance UV ont une influence plus ambiguë.

Ces résultats montrent que l'utilisation du Cu(TFacac)<sub>2</sub> comme précurseur pour le dépôt de Cu<sub>2</sub>O provoque une incorporation de fluor non souhaitée. Ce résultat n'avait pas été observé lors des études de dépôt de Cu<sub>2</sub>O du Chapitre III, car la réaction du précurseur avec l'oxygène ne provoquait pas une décomposition de radicaux fluorés, qui était évacué proprement. De ce point de vue, le Cu(TMHD)<sub>2</sub> est

un précurseur plus intéressant. D'une part il permet une meilleure incorporation du strontium, supérieure même à la valeur introduite dans la solution, et d'autre part, il ne provoque pas la contamination au fluor, qui provient du  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$ . La contamination du réacteur par le fluor provenant du  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  est suffisamment importante pour que les couches déposées ultérieurement avec le  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$  contiennent elles aussi du fluor. Même avec des nettoyages de la chambre de dépôt, la contamination au fluor reste présente dans les études postérieures. Nous tiendrons compte de ce facteur pour l'interprétation des résultats, en particulier sur sa possible influence sur les propriétés fonctionnelles.

La présence de fluor dans la couche peut sembler étonnante, puisque celle-ci n'avait jamais été constatée sans dopage. Ceci est d'autant plus étonnant que le strontium et le fluor ne se trouvent pas dans la même molécule au départ. Le fluor issu de  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  ne se retrouve dans la couche finale que si le précurseur de strontium, c'est-à-dire une autre molécule, est présent. Pour interpréter cela, une approche serait de considérer les électronégativités des différents éléments. D'après le *Tableau III.5*, le fluor a une électronégativité de 3,98, et est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique. Le fluor affiche donc une tendance marquée à réagir pour devenir un ion fluorure  $\text{F}^-$ , expliquant la forte réactivité de cet élément. Il aura une forte affinité avec les éléments peu électronégatifs, qui au contraire cèdent facilement des électrons pour former des ions positifs. Moins un élément est électronégatif, plus il cède facilement des électrons, donc en première approximation, plus il présente une affinité forte avec le fluor. Le cuivre présente une électronégativité de 1,90, et le strontium de 0,95. Le strontium, en tant que métal alcalino-terreux, appartient à l'un des groupes d'éléments les moins électronégatifs, le seul groupe encore moins électronégatif étant celui des métaux alcalins. En réalité, les éléments de ces deux colonnes sont si peu électronégatifs qu'ils ne sont connus que sous forme d'ions positifs dans la nature, et jamais de métal. Leur capacité à perdre des électrons est telle qu'ils sont parfois improprement appelés "électropositifs". Toujours est-il que ces éléments, et donc le strontium, possèdent une affinité avec le fluor bien plus élevée que le cuivre, étant plus prompts à céder leurs électrons au fluor que le cuivre. Cela peut expliquer pourquoi le fluor ne réagit pas avec le cuivre. Une autre possibilité serait qu'il y ait bien une réaction entre le cuivre et le fluor, mais que le fluorure de cuivre ainsi obtenu ne se dépose pas dans la couche.

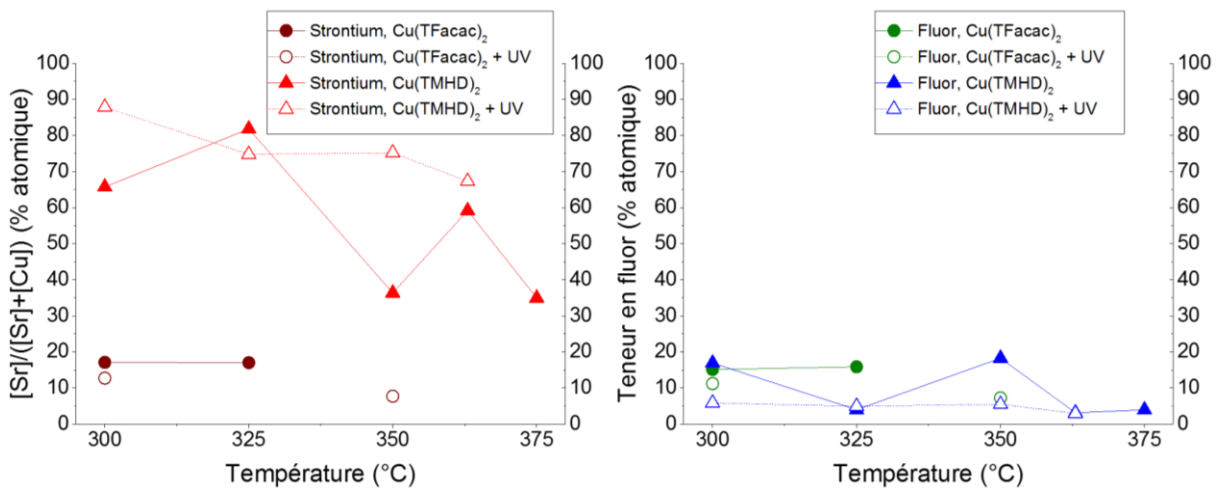


Figure IV.2 : a) Contenu de strontium et b) de fluor dans la couche en fonction de la température de dépôt. Cercle :  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$ . Triangle :  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$ . Figure pleine : sans UV. Figure creuse : avec UV.

Il est toujours intéressant de mesurer la résistance des couches, même si les contenus du strontium sont si élevés que nous ne sommes pas dans une situation de dopage. Ce premier point sur les propriétés électriques nous permettra de faire une première comparaison avec les échantillons avec des taux de dopage moindre. Il montrera aussi s'il y a un effet de la présence de fluor sur cette propriété. Ces mesures présentées en *Figure IV.3* révèlent que la résistance carrée des couches est systématiquement très élevée

et du même ordre que pour les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  non dopées. Il n'y a pas non plus d'influence appréciable de la nature du précurseur de cuivre.

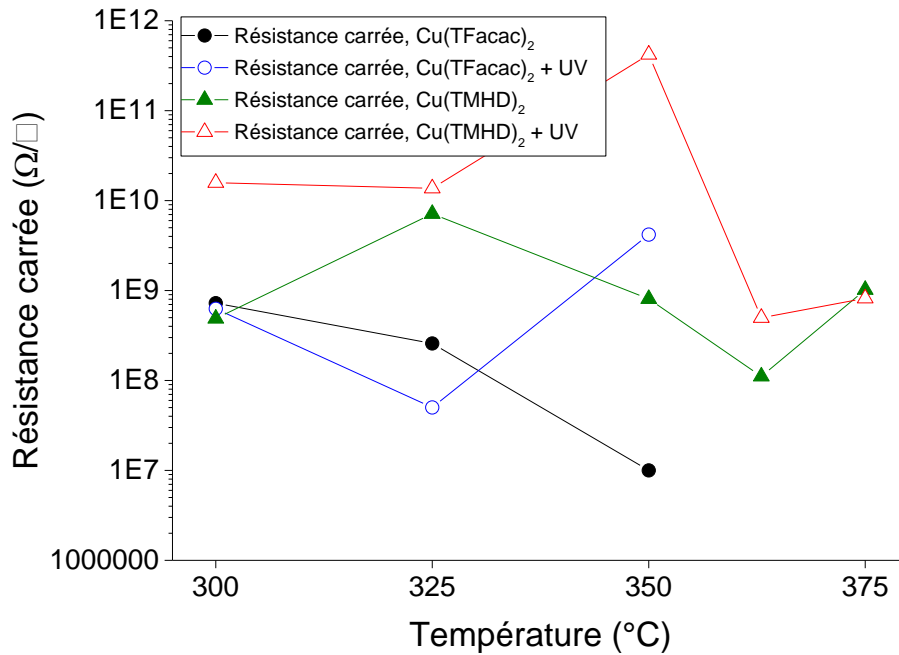


Figure IV.3 : Résistance carrée en fonction des conditions opératoires. Cercle :  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$ . Triangle :  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$ . Figure pleine : sans UV. Figure creuse : avec UV.

Les diagrammes de DRX présentés en Figure IV.4 complètent les résultats de microsonde. Le haut taux de fluor dans la couche associé au contenu en strontium donne lieu à la formation de la phase  $\text{SrF}_2$ . Dans certains échantillons, cette phase est détectée pour les parties externes qui correspondent aux zones plus épaisses. La présence de cette phase doit absolument être évitée : celle-ci n'a pas les propriétés de TCO requises, tout comme la phase  $\text{SrCO}_3$  parfois obtenue par Afzal Khan[1], mais contrairement à celle-ci, il est impossible de l'éliminer grâce à des recuits car si le carbonate peut se décomposer à haute température en libérant du dioxyde de carbone très stable, permettant ainsi au carbone de sortir de la couche,  $\text{SrF}_2$  ne peut se décomposer en composés plus stables. Cette phase  $\text{SrF}_2$  s'observe principalement avec le  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  mais aussi avec le  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$  en raison de la contamination du réacteur. Nous pouvons également noter que pour le  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$ , l'intensité des pics de  $\text{Cu}_2\text{O}$  diminue, ce qui peut provenir du fort taux de strontium dans ces couches (plus de 65%) qui contiennent plus de strontium de cuivre. Aucune phase contenant du strontium ou du fluor autre que  $\text{SrF}_2$  n'a été détectée. Le fait que la seule phase fluorée détectée soit  $\text{SrF}_2$  est cohérent avec le fait que la présence de fluor n'a jamais été constatée dans les couches ne contenant pas de strontium.

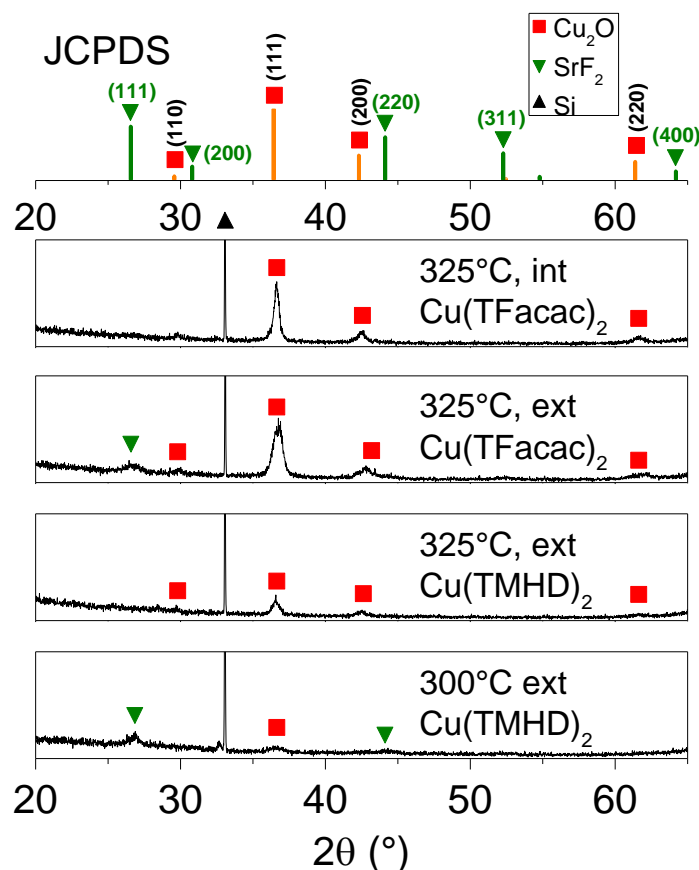


Figure IV.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur des couches pour différentes conditions expérimentales. Ratio  $[Cu]/[Sr] = 3/1$  dans la solution. Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr. Fiches JCPDS n°04-007-9767 ( $Cu_2O$ ) et n°00-006-0262 ( $SrF_2$ )

Les spectres FTIR de la Figure IV.5 concernent les parties internes des dépôts obtenus avec le  $Cu(TMHD)_2$  sans assistance UV. En effet, à ce stade, nous avons choisi de nous concentrer sur ce précurseur, afin d'éviter d'avoir du fluor dans les couches, ou au moins de minimiser sa quantité. Ces spectres nous apportent des informations concernant la présence de phases non détectables par DRX. Nous observons dans tous les cas l'absorption à  $615\text{ cm}^{-1}$  propre à la phase  $Cu_2O$ . Un pic d'absorption fort vers  $1450\text{ cm}^{-1}$  et un autre très faible vers  $800\text{ cm}^{-1}$  sont également présents. Ils correspondent au carbonate de strontium  $SrCO_3$  [184]. Cette phase n'avait pas été détectée par XRD, mais elle est observée sur les spectres de couches synthétisées avec du  $Cu(TMHD)_2$  pour des températures supérieures à  $325^\circ\text{C}$ . Cette phase est encore plus visible sur les parties externes, et l'assistance UV semble aussi avoir une influence. La phase  $SrF_2$  présente un pic à  $250\text{ cm}^{-1}$  qui est en dehors de la gamme observée [187]. À plus basse température,  $300^\circ\text{C}$ , nous observons un doublet large vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  qui correspond sans doute à l'absorption par les liaisons des résidus du ligand TMHD ( $\nu[C=C, C=O]$ ). Nous observons également un pic vers  $2300\text{ cm}^{-1}$  qui n'a pas été identifié.

Pour le  $Cu(TMHD)_2$ , nous avons mesuré le **rapport entre les aires du pic de  $Cu_2O$  et de  $SrCO_3$**  pour chaque température (Figure IV.5). Ce rapport est **maximal à  $350^\circ\text{C}$** , nous avons donc retenu cette température comme température de dépôt.

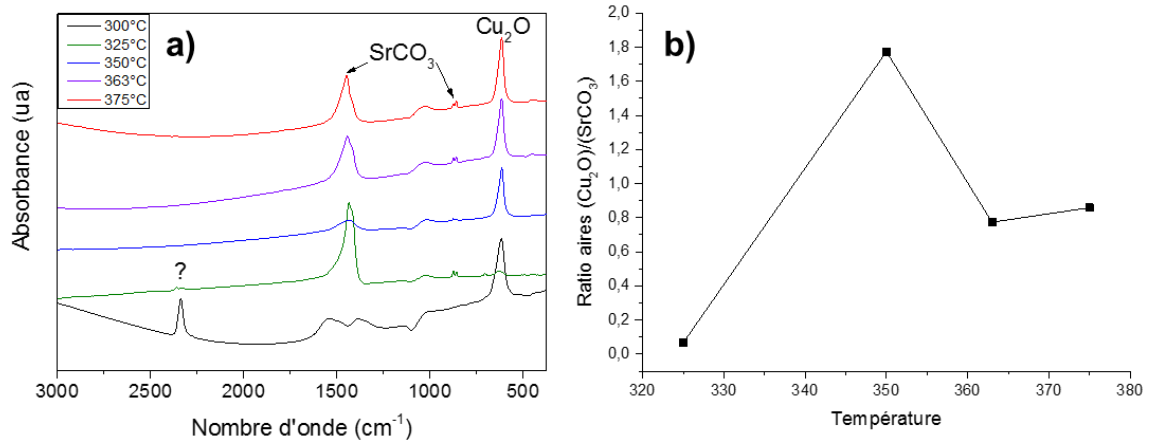


Figure IV.5 : a) Spectres FTIR de couches obtenues à différentes températures, sans UV, pour les parties internes et avec le Cu(TMHD)<sub>2</sub>. b) Evolution du rapport entre les aires du pic de Cu<sub>2</sub>O à 615 cm<sup>-1</sup> et du pic de SrCO<sub>3</sub> à 1450 cm<sup>-1</sup> avec la température. Ratio [Cu]/[Sr] = 3/1 dans la solution. Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.

Ainsi, toutes choses considérées, suite à ces tests préliminaires, les conditions optimales retenues pour le dopage au strontium sont l'utilisation du **Cu(TMHD)<sub>2</sub> à 350°C**. Plusieurs taux de dopage seront testés à cette concentration, à chaque fois avec et sans UV.

#### IV.2) Série n°4 : Influence du taux de dopage en strontium sur les propriétés fonctionnelles des couches de Cu<sub>2</sub>O.

Les conditions de dépôt optimales étant à présent établies, nous étudions dans cette série l'influence du taux de strontium dans la solution précurseur, avec et sans UV, sur la composition et les propriétés morphologiques, structurales et fonctionnelles. Il s'agit véritablement de l'aboutissement des travaux de cette thèse, qui permettra d'étudier l'influence du dopage au strontium des couches de Cu<sub>2</sub>O sur les propriétés électriques et optiques. Compte tenu des taux de strontium obtenus dans la série précédente, nous avons fait varier la concentration de strontium dans la solution entre 0 et 16% (atomique).

Tableau IV.2 : Conditions opératoires : taux de strontium dans la solution variable.

Paramètres	Valeur
Précurseur	Cu(TMHD) <sub>2</sub> , Adduit Sr(TMHD) <sub>2</sub> .triglyme
Concentration de précurseur	0.05 mol.l <sup>-1</sup>
Ratio [Sr]/([Sr]+[Cu])	0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16 %
Température (porte-substrat)	350°C
Pression totale	15 torr
Pression partielle d'oxygène	9.15 torr
Substrat	Si/SiO <sub>2</sub> - Verre
Assistance UV	Avec et sans pour chaque concentration

Par ailleurs, nous caractériserons de façon systématique les parties fines de la couche (internes), mais aussi les parties épaisses (externes), qui seront considérées comme deux dépôts bien distincts. Dans certains cas, la partie intermédiaire sera également étudiée.

#### IV.2.a) Concentration de strontium : Comparaison entre les teneurs dans le film et dans la solution précurseur.

Si la concentration de strontium, et donc le ratio molaire  $[Sr]/([Sr]+[Cu])$  dans la solution est bien connue, il n'est pas certain que ce ratio reste le même dans la couche, ni même qu'il soit le même dans toute la couche puisque celles-ci sont hétérogènes. Les couches sont donc caractérisées par WDS avec une analyse des données obtenues à différentes tensions d'accélération en utilisant le logiciel STRATAGEM, afin de mesurer les proportions relatives des éléments suivants : Cu, Sr, Si, O, et F. L'information principale tirée de ces mesures est le ratio molaire  $[Sr]/([Sr]+[Cu])$  dans la couche. Les quantités de silicium et de fluor ont également été analysées. Bien que l'oxygène ait été mesuré pour chaque échantillon, les limites de détection pour cet élément ne permettent pas de faire des quantifications fiables.

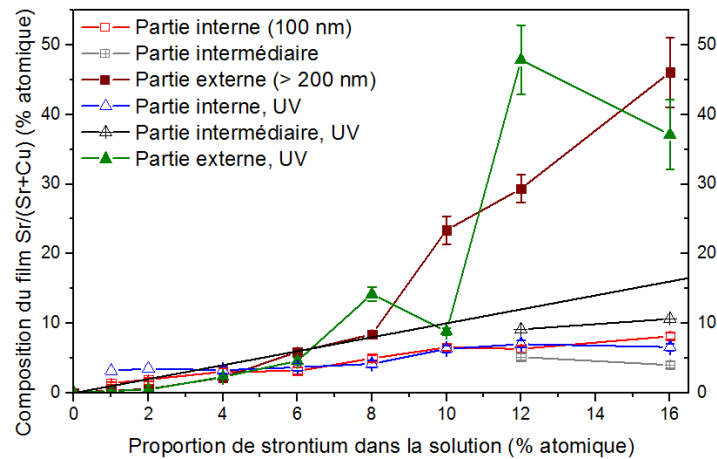


Figure IV.6 : Teneur en strontium dans la couche en fonction de la concentration de strontium dans la solution pour des couches de  $Cu_2O$  obtenues avec et sans assistance UV. Les analyses sur différentes épaisseurs de l'échantillon sont présentées avec différents symboles.

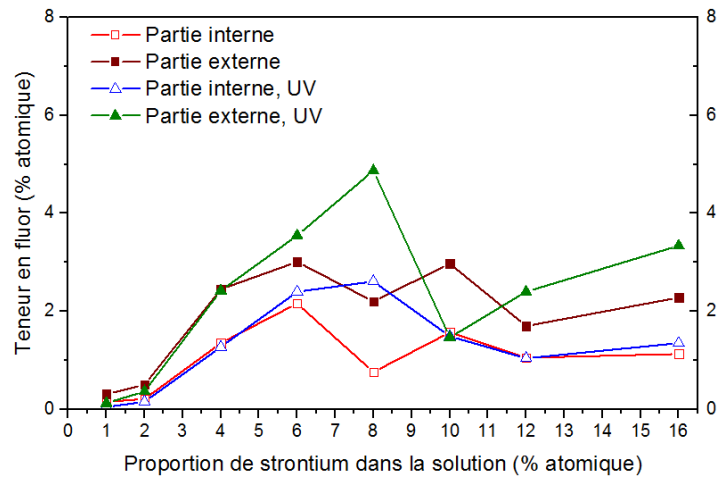


Figure IV.7 : Teneur en fluor dans la couche en fonction de la concentration de strontium dans la solution pour des couches de  $Cu_2O$  obtenues avec et sans assistance UV. Les analyses sur différentes épaisseurs de l'échantillon sont présentées avec différents symboles.



Contrairement aux résultats avec une concentration en solution de 25%, la concentration de strontium dans le film est le plus souvent inférieure à celle de la solution, représentée par la ligne noire dans la *Figure IV.6*, qui correspond au cas idéal où le contenu de strontium dans la couche serait exactement le même que dans la solution précurseur. La tendance générale est que la teneur en strontium dans le film augmente avec la concentration de strontium dans la solution, mais la dépendance est plus ou moins forte en fonction de la partie du film considérée, et de l'activation ou non de l'assistance UV. Ainsi,

- les parties internes (courbes rouge et bleue) sont les moins sensibles à la concentration de strontium : les points correspondants se trouvent approximativement sur la ligne noire pour les faibles concentrations ( $\leq 4\%$ ), et en-dessous pour les concentrations supérieures, atteignant un maximum de 8,1% dans la couche pour 16% dans la solution. L'augmentation est presque linéaire entre ces deux cas limites.
- Pour les parties externes (courbes marron et verte), la variation est plus forte, et la valeur dans la solution est dépassée dès lors que la concentration dans le film est de 8%. Son comportement n'est pas linéaire : la teneur en strontium ne dépasse pas 0,5% et est donc négligeable jusqu'à 2% dans la solution, et rejoint la ligne noire à 6%, pour être largement au-dessus pour des concentrations en solution entre 12 et 16%. Ce phénomène est accentué sous UV : les points correspondants restent sous la courbe noire jusqu'à 6% pour être largement au-dessus à 8%.

Ces dépôts constituent le premier cas de figure où l'assistance UV a un effet notoire, puisqu'elle augmente considérablement la teneur en strontium dans la partie épaisse. À 12 et 16%, les parties épaisses sont particulièrement riches en strontium, les taux sont supérieurs à 30% et il n'y a donc plus lieu de parler de dopage, ces cas de figure sont donc a priori moins intéressants, puisque nous cherchons à obtenir du  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopé au strontium, et non une autre phase. Toutefois seules les mesures électriques et optiques pourront déterminer quel cas de figure est réellement le plus intéressant. Dans cette série, les résultats obtenus à 10% apparaissent comme étant des intrus, au moins pour la partie externe sous UV, qui ne suit pas les tendances décrites précédemment. A cette concentration dans la solution, la teneur en strontium dans la couche reste bloquée à 6,3-6,5 %.

Pour l'heure, le résultat important est la différence entre les ratio  $[\text{Sr}]/([\text{Sr}]+[\text{Cu}])$  dans la solution et dans le film, parfois très importante. Aussi, afin que les résultats à venir puissent être interprétés de manière la plus pertinente possible, à partir de ce point, et sauf mention contraire, **le ratio  $[\text{Sr}]/([\text{Sr}]+[\text{Cu}])$  dans le film, et lui seul, sera considéré.**

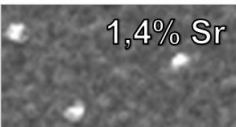
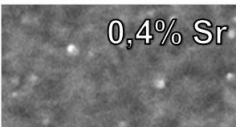


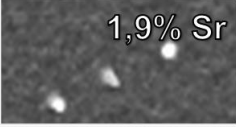
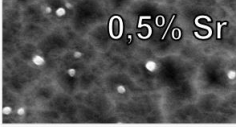
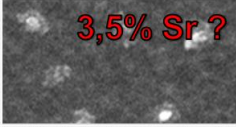
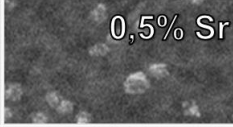
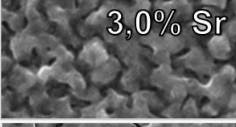
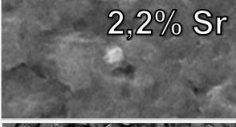
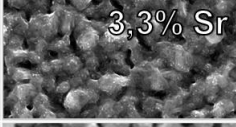
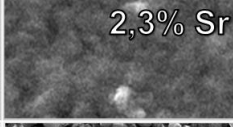
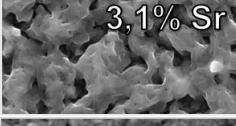
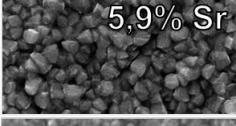
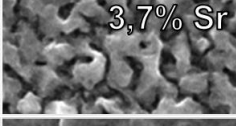
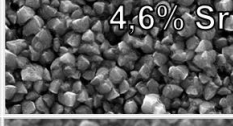
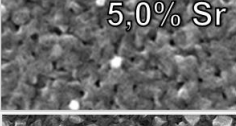
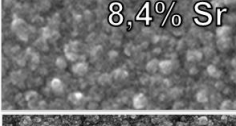
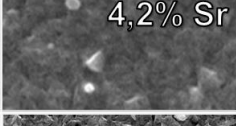
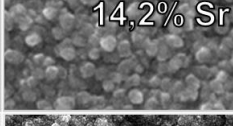
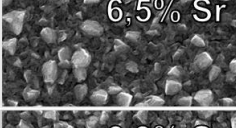
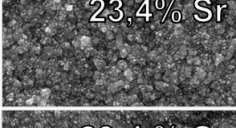
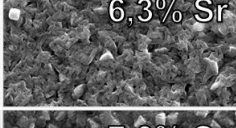
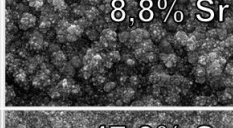
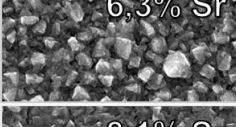
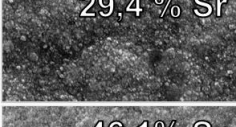
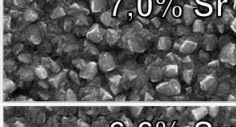
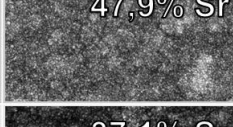
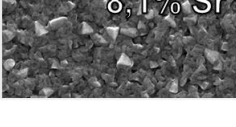
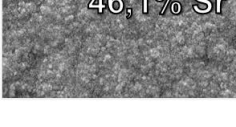
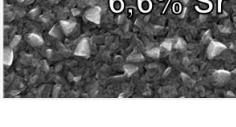

La *Figure IV.7* présente le taux de fluor dans les couches. Il s'agit du pourcentage atomique brut. Nous constatons que ce taux peut atteindre des valeurs aux alentours de 5%, ce qui n'est pas négligeable. Cela confirme la contamination du réacteur par le fluor, y compris bien après les derniers dépôts effectués avec le  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$ . La principale tendance est que le taux de fluor affiche une évolution similaire au taux de strontium : par exemple les couches très peu dopées et contenant très peu de strontium contiennent également très peu de fluor, alors que les couches contenant 14,8% de strontium contiennent environ 5% de fluor. Cela confirme l'existence d'une forte affinité entre le fluor et le strontium, qui est telle que le strontium parvient à réagir avec le fluor présent en tant que contamination dans le réacteur et à se retrouver dans le dépôt. Cette contamination au fluor est un point négatif puisque celui-ci peut nuire aux propriétés fonctionnelles des couches. En particulier, il existe un risque que le fluor intervienne dans la conduction et que le strontium ne soit alors plus le seul dopant.

Toutefois les couches obtenues à 10, 12 et 16% de strontium dans la solution contiennent moins de fluor, bien qu'elles contiennent autant voire davantage de strontium que celles obtenues avec 8% de strontium ou moins. Etant donné que ces couches ont été obtenues plus tardivement (plusieurs mois les séparent),

cela peut provenir d'une décontamination progressive du réacteur, qui est cependant loin d'être complète puisque les taux de fluor mesurés restent importants, et pour ces trois concentrations considérées seules, la tendance consistant à obtenir plus de fluor lorsque la concentration de strontium augmente reste vérifiée.

#### IV.2.b) Influence de la concentration de strontium sur la morphologie

La morphologie des couches a été observée par microscopie électronique à balayage, et représenté en présentation matricielle dans la *Figure IV.8*.

Condition	Partie interne	Partie externe	Partie interne UV	Partie externe UV
1%	1,4% Sr 	0,4% Sr 		
2%	1,9% Sr 	0,5% Sr 	3,5% Sr ? 	0,5% Sr 
4%	3,0% Sr 	2,2% Sr 	3,3% Sr 	2,3% Sr 
6%	3,1% Sr 	5,9% Sr 	3,7% Sr 	4,6% Sr 
8%	5,0% Sr 	8,4% Sr 	4,2% Sr 	14,2% Sr 
10%	6,5% Sr 	23,4% Sr 	6,3% Sr 	8,8% Sr 
12%	6,3% Sr 	29,4 % Sr 	7,0% Sr 	47,9% Sr 
16%	8,1% Sr 	46,1% Sr 	6,6% Sr 	37,1% Sr 

*Figure IV.8 : Images MEB de la surface des couches de Cu<sub>2</sub>O dopés au strontium correspondant aux 2 zones de dépôt, externe et interne, avec et sans assistance UV pour différentes concentrations de strontium dans la solution. Les chiffres inclus dans les photos correspondent aux contenus de strontium mesurés par WDS. Température de dépôt : 350°C.*

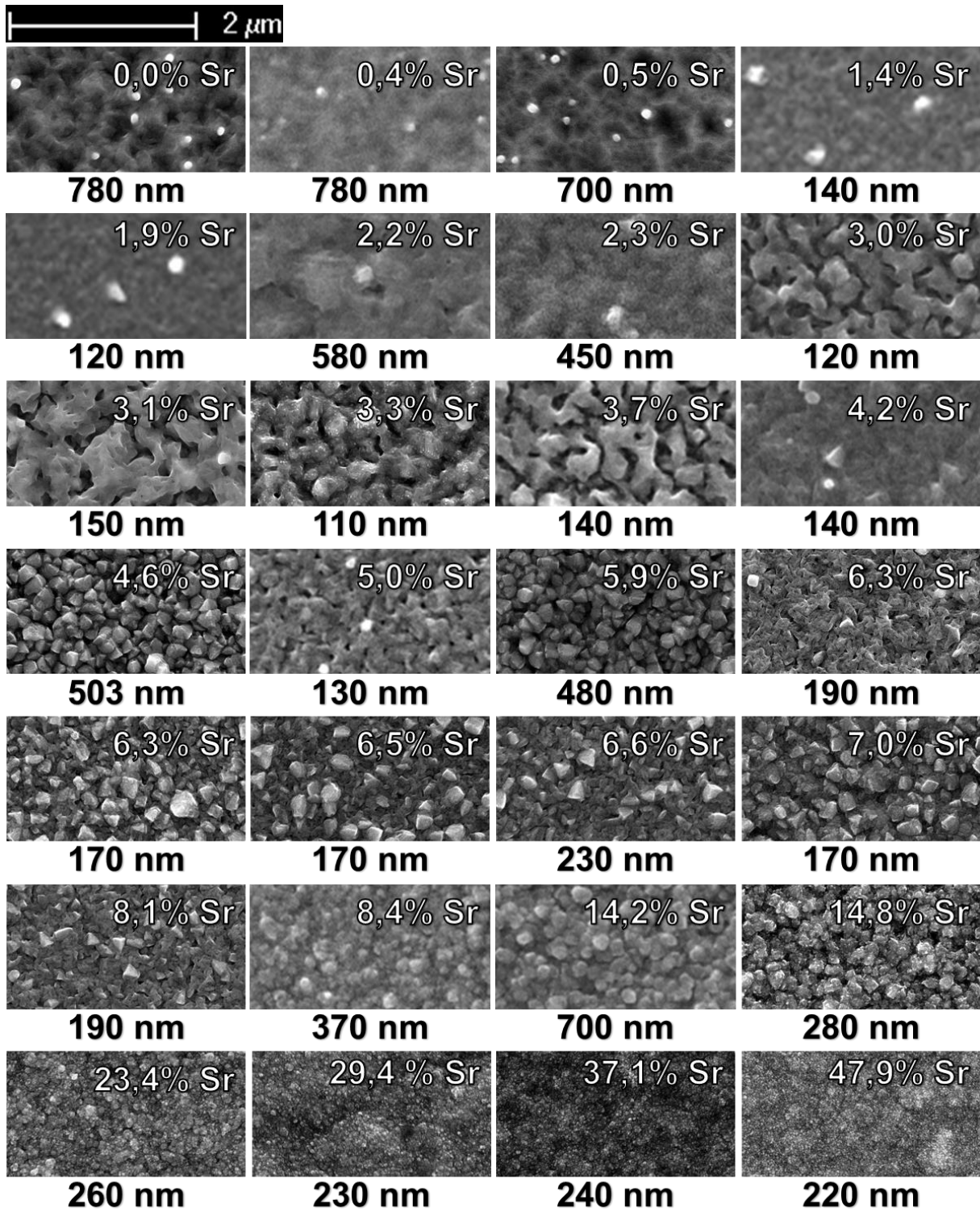


Figure IV.9 : Evolution de la morphologie avec la teneur en strontium. L'épaisseur est indiquée pour chaque couche

Si nous observons la morphologie en fonction des conditions de dépôt (concentration de la solution, assistance UV), les résultats semblent désordonnés, anarchiques, et il est difficile d'en tirer des tendances (Figure IV.8). En revanche, si nous oublions les conditions de dépôt ou même les épaisseurs, pour ne considérer que la teneur en strontium dans la couche (Figure IV.9), alors certaines tendances deviennent nettement discernables :

- Pour des concentrations inférieures à 3% de strontium, les couches sont lisses avec la présence de certaines particules qui semblent être des excroissances. Ceci s'observe quelle que soit

l'épaisseur de la couche. Cette morphologie est proche de celle observé sur les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sans dopage.

- À partir de 3%, les couches deviennent poreuses. Elles pourraient être décrites comme un réseau de grains percolant. Plus la teneur en strontium augmente, plus la couche adopte une morphologie granuleuse.
- Pour des teneurs en strontium variant entre 4,6 % et 8,4%, les grains présentent des formes bien définies, de plusieurs centaines de nm. De plus, il semblerait que plus la couche est épaisse, plus la teneur en strontium nécessaire pour former complètement les grains est faible.
- Pour les concentrations de strontium supérieures à 8%, la taille des grains diminue pour donner, pour les concentrations très fortes ( $> 29,4\%$ ), des grains de très petite taille ( $< 50$  nm).

Afin de confirmer ces morphologies et quantifier la rugosité, certains échantillons ont également été caractérisés par microscopie à force atomique (AFM). Il s'agit d'un ou deux échantillons présentant les morphologies caractéristiques décrites précédemment, à savoir lisse (0 et 0,5%), poreuse (3,1 et 3,3%) et granulaire (14,8%). Les images sont présentées en *Figure IV.10*.

En AFM, les morphologies observées au MEB se retrouvent sans ambiguïté pour les faibles contenus de strontium. Pour les morphologies poreuses, ( $> 3\%$  Sr) en revanche, celles-ci apparaissent moins clairement en AFM. La raison est sans doute une limite de cette technique qui est que la pointe AFM ne peut pas pénétrer dans les porosités et donc celles-ci apparaissent de manière moins marquée qu'avec le MEB. Les valeurs de rugosité observées sont assez variables, allant de 15,2 à 21,5 nm pour Ra, et 19,2 à 27,4 pour Rms, mais l'impact de la teneur en strontium sur la rugosité est assez flou, car des échantillons de composition proche peuvent présenter des rugosités très différentes.

Afin de mieux comprendre l'évolution de la rugosité, il est préférable de considérer la rugosité relative, c'est-à-dire le rapport entre la rugosité (Ra ou Rms) et l'épaisseur. En effet, une rugosité absolue de 20 nm n'a pas la même signification selon que la couche est épaisse de 100 ou 700 nm. Les variations de rugosité relative, exprimée en %, sont présentées dans la *Figure IV.10*, en bas à droite. Les variations sont conformes à celles attendues. Les couches peu dopées sont les plus lisses, et présentent des rugosités relatives très faibles de l'ordre de 3,7% ou moins, que ce soit pour Ra relative ou Rms relative. Les teneurs en strontium intermédiaires, correspondant aux morphologies poreuses constatées dans la *Figure IV.9*, conduisent aux rugosités relatives les plus élevées, surtout à 3,3% de strontium où nous obtenons une Ra relative de 19,5 % et une Rms relative de 24,7%. La morphologie granulaire obtenue à 14,8% de strontium conduit à une rugosité Ra relative de 6,7%, et une rugosité Rms relative de 8,3%, cette couche est donc moins rugueuse que les couches poreuses à 3,1 ou 3,3% de strontium, mais plus rugueuse que les couches très faiblement voire pas dopées, qui sont les plus lisses. Par ailleurs, la rugosité Rms (moyenne des carrés) est systématiquement supérieure à la rugosité Ra (moyenne arithmétique), notamment pour les taux de dopage intermédiaires et forts. Cela peut s'expliquer par la présence d'excroissances isolées : il y a des irrégularités dans la rugosité, se traduisant par une valeur de Rms sensiblement plus élevée.



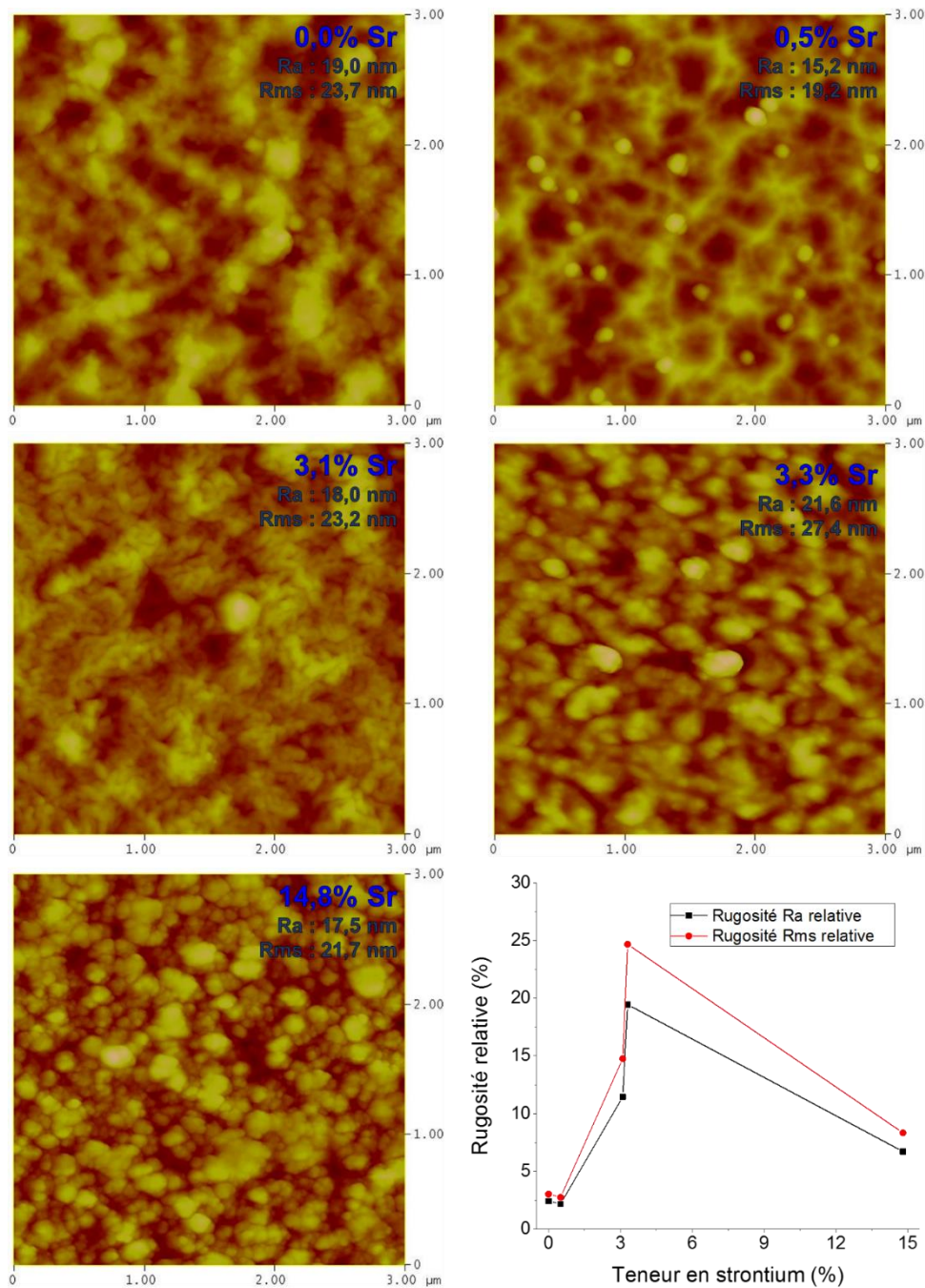


Figure IV.10 : Images AFM en mode tapping d'échantillons contenant 0, 0.5, 3.1, 3.3 et 14.8% de strontium indiquant leurs rugosités Ra (moyenne arithmétique) et Rms (moyenne des carrés) absolues. Variation des valeurs de rugosité relatives (pour Ra et RMS) obtenues à partir des images scannées sur une surface de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$  avec le contenu de strontium dans la couche.

Globalement, en considérant les images MEB et AFM, il apparait que la teneur en strontium dans la couche, et dans une moindre mesure son épaisseur, déterminent sa morphologie. Les autres paramètres, tels que la concentration dans la solution, la zone considérée, l'assistance UV, vont modifier l'épaisseur et la teneur en strontium, mais ce sont ces deux paramètres, et tout particulièrement la teneur en strontium, qui vont déterminer la morphologie de la couche.

IV.2.c) Influence de la concentration de strontium sur les phases en présence.

Si la relation entre la teneur en strontium des couches et leur morphologie a été établie, encore faut-il s'assurer que celles-ci sont bien constituées de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Le but de ce dopage est de remplacer certains atomes de cuivre par des atomes de strontium dans le réseau de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ainsi aucune autre phase ne devrait être détectée.

Il s'avère que les différentes techniques de caractérisation utilisées (DRX, spectroscopie FTIR, spectroscopie Raman) convergent vers le même résultat : si toutes les couches contiennent la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , lorsque la concentration de strontium est trop élevée, du carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$  est également présent, et ce d'autant plus que la teneur en strontium est élevée.

En revanche, les différentes techniques n'ont pas le même seuil de détection. Ainsi, la spectroscopie FTIR (*Figure IV.11*) est la plus sensible et un pic d'absorption vers  $1450\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la phase  $\text{SrCO}_3$  apparaît dès que la teneur en strontium dépasse 5,0%.

La spectroscopie Raman (*Figure IV.12*) laisse apparaître à partir de 14% de strontium un pic faible vers  $1072\text{ cm}^{-1}$  lui aussi caractéristique de la phase  $\text{SrCO}_3$ [184].

Enfin, la diffraction des rayons X (*Figure IV.13*) est la technique qui présente le plus de difficultés pour détecter cette phase, et les pics caractéristiques de  $\text{SrCO}_3$  n'apparaissent que pour des teneurs en strontium d'au moins 37,1%. Pour de tels taux de strontium, la couche contient en proportion moins de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le  $\text{Cu}_2\text{O}$  restant semble avoir des difficultés à cristalliser, en témoignent les faibles intensités des pics de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à cette concentration.

Il faut signaler que la phase  $\text{SrF}_2$ , n'a été détecté ni sur les diagrammes de XRD ni sur les spectres Raman (il devrait se trouver vers  $282\text{ cm}^{-1}$ [188] mais n'a pas été observé). Concernant la spectroscopie FTIR, le pic d'absorption est situé vers  $250\text{ cm}^{-1}$ [187], soit en dehors de la plage mesurée.

Aucune autre phase (Cu métallique,  $\text{CuO}$ ...) n'a été détectée dans l'ensemble des échantillons qui composent cette série.

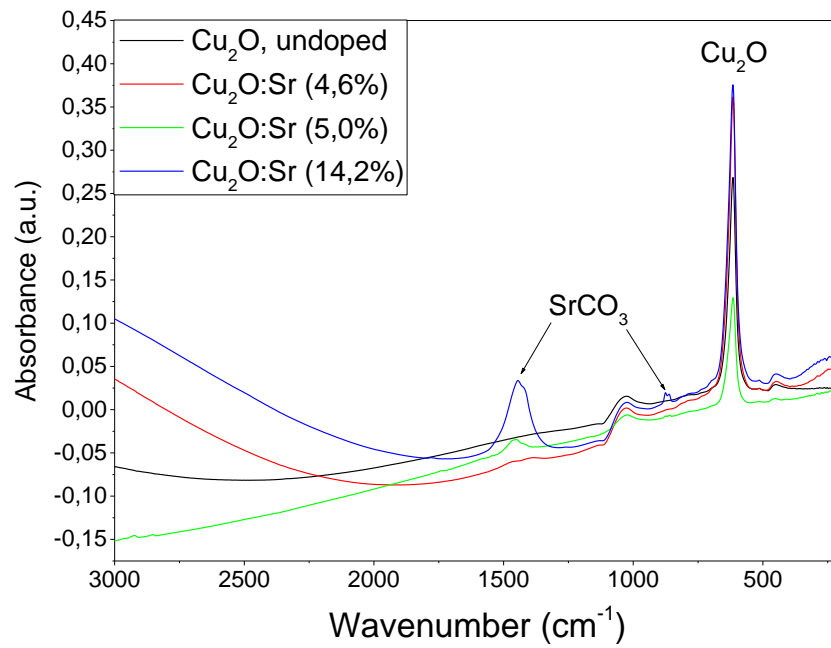


Figure IV.11 : Spectres FTIR pour différentes concentrations de strontium.

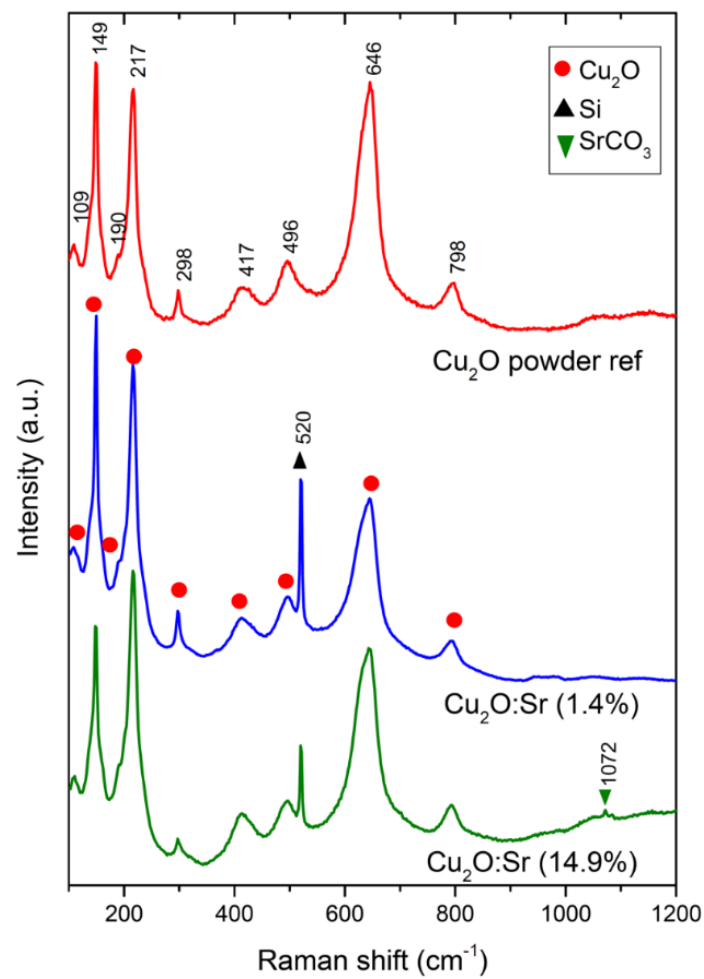


Figure IV.12 : Spectres Raman obtenus sur des couches de Cu<sub>2</sub>O pour deux concentrations de strontium (1,4 et 14,9%) ainsi que le spectre mesuré sur une poudre de Cu<sub>2</sub>O référence.

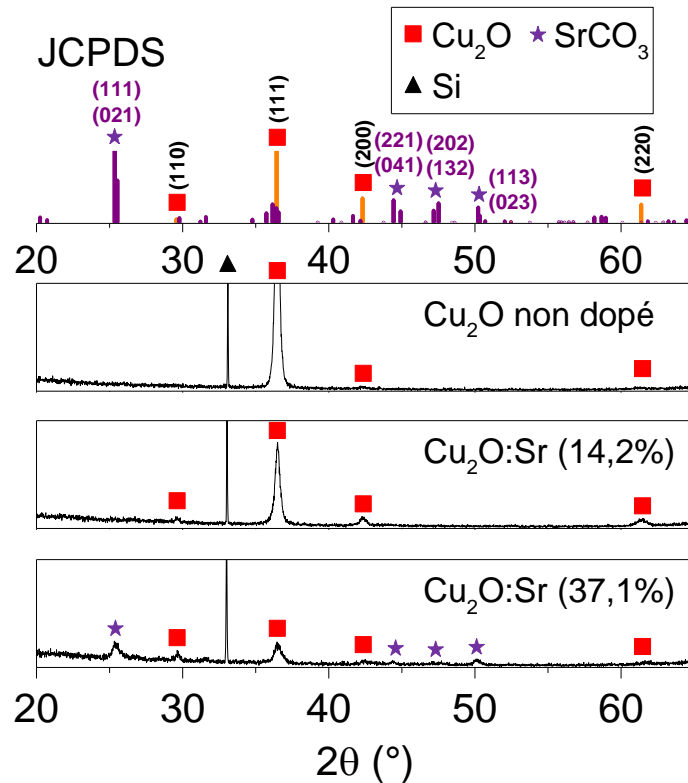


Figure IV.13 : Diagrammes de DRX pour différents taux de strontium (0, 14,2 et 37,1%). La position et l'intensité des pics propres aux phases  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS n°04-007-9767) et  $\text{SrCO}_3$  (JCPDS n°04-013-9700) sont représentées en haut de la figure.

Ce n'est pas la première fois que cette phase de carbonate de strontium apparaît, puisque comme présenté dans l'introduction, cette phase avait déjà été observée dans le cadre des travaux de thèse d'Azal Khan. Cette phase carbonate est considérée comme indésirable, et ce pour trois raisons :

- Si ses propriétés optiques ne sont a priori pas un problème, ses propriétés électriques sont catastrophiques. En effet  $\text{SrCO}_3$  n'est pas connu comme étant conducteur et sa simple présence peut donc avoir un impact négatif sur la résistivité des couches.

- Si cette phase  $\text{SrCO}_3$  est localisée au niveau des joints de grain, elle peut isoler entre eux les différents grains de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , aboutissant à une augmentation drastique de la résistivité.

- Tout atome de strontium présent dans la phase  $\text{SrCO}_3$  n'est pas présent en tant que substituant dans le réseau de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , alors que c'est là qu'il devrait se trouver pour jouer son rôle de dopant. Autrement dit il s'agit de strontium inutilisé et ne dopant pas la couche. Ainsi, le taux réel de dopage est inférieur au ratio  $[\text{Sr}]/([\text{Sr}]+[\text{Cu}])$  dans la couche.

À ce stade, il semble donc que **le taux de dopage dans la couche ne devrait pas excéder 5%**, car au-delà la phase  $\text{SrCO}_3$  apparaît et ce en quantité de plus en plus importante.

#### IV.2.d) Influence de contenu en strontium sur les propriétés électriques et optiques

Nous avons jusqu'à maintenant établi une relation qualitative entre un contenu de strontium et un changement de morphologie, qui s'effectue sans modifier la stabilité de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nous allons procéder à l'étude de l'influence de cette variation en composition sur les propriétés fonctionnelles : résistivité électrique et transmittance optique dans le visible.



Les mesures de résistivité, calculées à partir des résistances carrées mesurées par la technique de 4 pointes montrent que les propriétés électriques des couches sont fortement dépendantes de la teneur en strontium (*Figure IV.14*). Si nous retrouvons des résistivités particulièrement élevées sans dopage, supérieures à  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , équivalentes aux valeurs dans les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  non dopé, nous observons une baisse progressive de la résistivité lorsque la concentration de strontium augmente, atteignant un minimum de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  ou moins entre 6 et 15% de strontium. Ce comportement est indépendant de la zone considérée et de l'utilisation de l'assistance UV. Pour les concentrations de strontium plus élevées, à savoir plus de 30%, la résistivité remonte. La résistivité minimale est obtenue à 14-15% de strontium. Par rapport aux conditions de dépôt, une telle teneur de strontium est obtenue lorsque la concentration de strontium dans la solution est de 8%, sous assistance UV et dans la partie externe.

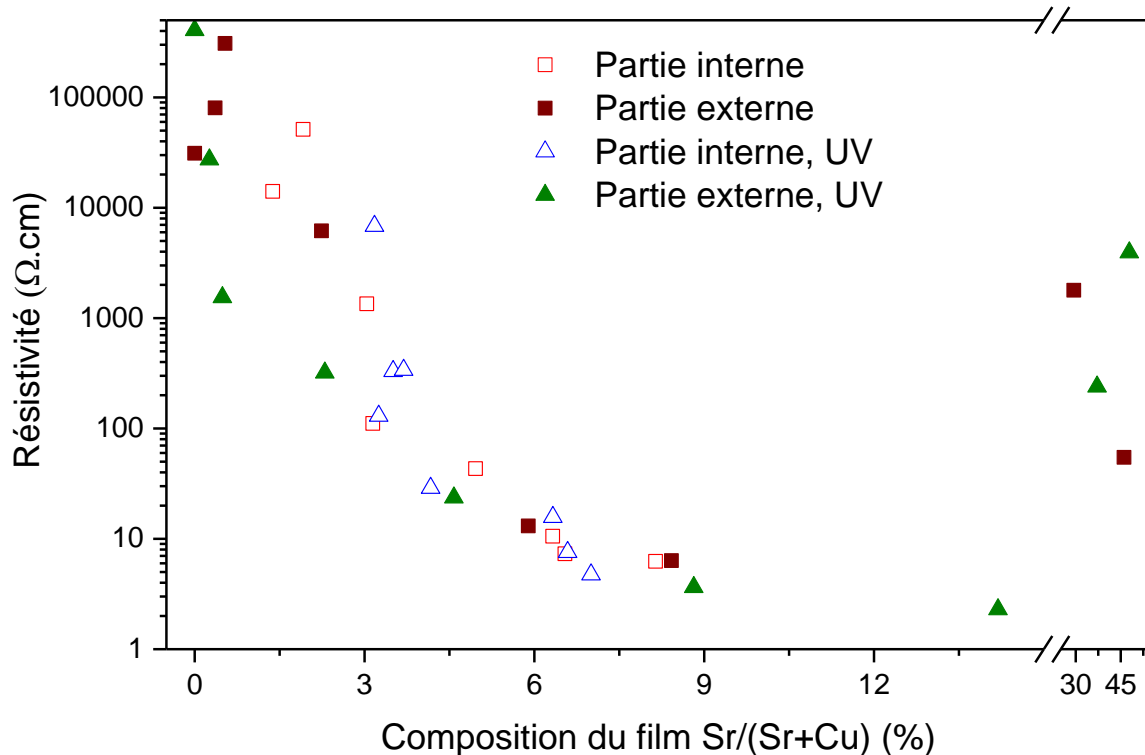


Figure IV.14 : Evolution de la résistivité avec la teneur en strontium. Température de dépôt : 350°C.

Nous observons une stagnation de la résistivité au-delà de 4 à 6% de strontium, et même une remontée de la résistivité pour les concentrations très élevées. Cette stagnation pourrait être liée à la présence de carbonate de strontium, détectée dès 5% de strontium et devenant par la suite de plus en plus importante. Pour les raisons évoquées au paragraphe IV.2.c), le carbonate de strontium pourrait limiter la chute de résistivité. Sa seule présence signifie que le taux de réel de dopage est inférieur au ratio  $[\text{Sr}]/([\text{Sr}]+[\text{Cu}])$  dans la couche. La remontée pour les concentrations très élevées indique que les conditions de dopage sont clairement dépassées : le réseau de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est saturé en strontium, et à ce stade tout ajout de strontium se traduit par la formation d'autres phases ne possédant pas de propriétés électriques intéressantes, notamment  $\text{SrCO}_3$  qui est la seule phase autre que  $\text{Cu}_2\text{O}$  détectée.

Pour compléter la caractérisation des propriétés électriques des couches, nous avons effectué des mesures d'effet Hall. Il faut souligner que cette technique n'est utilisable que si les échantillons ne sont pas trop résistifs d'une part, et s'il est possible d'établir un contact ohmique entre les pointes et l'échantillon d'autre part. Pour ces raisons, ce type de caractérisation n'a été possible que sur les échantillons ayant les résistivités les plus faibles. Dans un premier temps, nous avons réalisé la

caractérisation uniquement à température ambiante grâce à l'appareillage décrit au paragraphe **II.3.j**). Ces mesures ont donné des constantes de Hall positives, ce qui confirme que les couches présentent bien une conduction de type p.

Ces mesures ont permis déterminer que la concentration de porteurs de charges est de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Les valeurs de résistivité obtenues en géométrie Van de Pauw, utilisées pour les mesures d'effet Hall, sont similaires à celles présenté en *Figure IV.14*, de l'ordre de  $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ .

La connaissance de la densité de porteurs et de la résistivité nous permet de déterminer la mobilité de porteurs grâce à l'équation suivante :

$$\text{Équation IV.1 : } \sigma = \frac{1}{nq\mu},$$

avec  $\sigma$  la résistivité en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $n$  la densité de porteurs en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $q$  la charge élémentaire égale à  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ , et  $\mu$  la mobilité des porteurs en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La mobilité des porteurs s'avère être de l'ordre de quelques  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour aller plus loin et obtenir des résultats plus précis, nous avons effectué des mesures d'effet Hall à température variable. Ces mesures ont été réalisées sur 2 échantillons qui correspondent au comportement de faible résistivité : une couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopée à 3,7% de Sr et une autre dopée à 16,1%, qui présentaient une résistivité à température ambiante de 36 et  $4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivement. Il était nécessaire de choisir des couches parmi les moins résistives pour pouvoir descendre en température, étant donné que la résistivité des semi-conducteurs augmente lorsque la température diminue. Ces mesures ont été conduites entre 200 et 350K pour l'échantillon à 3,7% de strontium, et entre 150 et 350K pour l'échantillon à 16,1% de strontium. L'intervalle de température utilisé correspond à la plage optimale en termes de résistances accessibles et d'ohmicité des contacts. Il faut signaler que ces mesures ont donné des constantes de Hall positives et donc confirment que les porteurs de charge sont bien des trous, ce qui confirme que nous avons bien une conduction de type p, c'est-à-dire associée à des porteurs de charges positifs.

Le *Tableau IV.3* résume les principaux résultats de ces mesures en températures tandis que la *Figure IV.15* montre l'évolution de la densité de porteurs, de la résistivité et de la mobilité des porteurs avec la température.

*Tableau IV.3 : Résumé des résultats obtenus par effet Hall en température sur des échantillons contenant 3,7% et 16,1% de strontium*

Paramètre	Echantillon	Taux de strontium	Densité de porteurs (300K)	Résistivité (300K)	Mobilité des porteurs (300K)	Energie d'ionisation	Concentration d'accepteurs ( $N_A$ )	Concentration de donneurs ( $N_D$ )
Unité		%	$\text{cm}^{-3}$	$\Omega \cdot \text{cm}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	meV	$\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^{-3}$
	#1	3,7	$8,3 \cdot 10^{15}$	61,6	12,2	504	$5,3 \cdot 10^{20}$	-
	#2	16,1	$8,2 \cdot 10^{16}$	8,2	9,2	239	$1,7 \cdot 10^{18}$	-

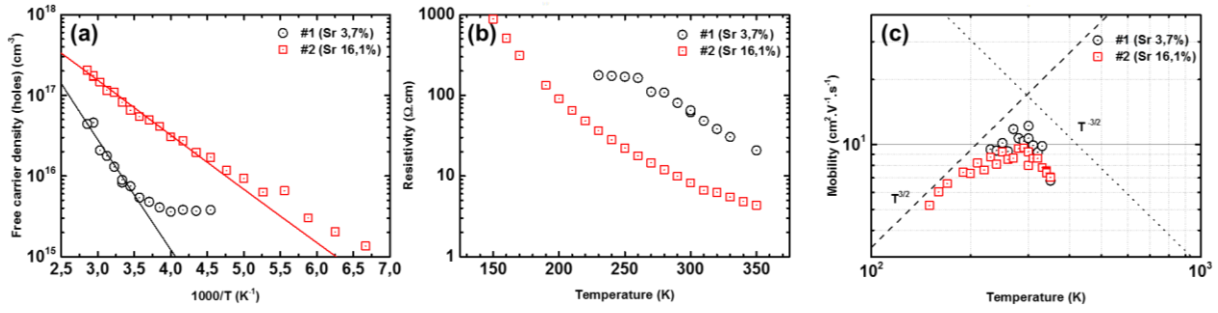


Figure IV.15 : Evolution de la densité de porteurs et comparaison avec le modèle de Boltzmann (a), de la résistivité (b) et de la mobilité des charges (c) en fonction de la température pour un échantillon de Cu<sub>2</sub>O:Sr contenant 3,7% (#1) et 16,1% (#2) de strontium.

### Densité de porteur

La densité de porteur (Figure IV.15.a) évolue exponentiellement avec  $1/T$  jusqu'à environ 350K, caractéristique de l'ionisation d'un seul niveau accepteur, et ce pour les deux échantillons analysés ici. Nous pouvons noter, à basse température, dans le cas de l'échantillon #1, que l'évolution de la densité de porteurs n'évolue plus avec la température. Ceci peut être dû à la présence d'un canal de conduction dégénéré[189] n'étant pas caractéristique de la conduction "volumique" du matériau.

Ces mesures en température permettent de calculer l'énergie d'ionisation des niveaux accepteurs à l'origine de l'émission de trous dans la bande de valence, en ayant recours à un modèle reliant la densité de porteurs de charges à la température.

Nous partons de l'équation de neutralité électrique, qui rend compte du fait que la charge globale du matériau est nulle, et donc que la quantité de charges positives (mobiles et fixes) est égale à la quantité de charges négatives (mobiles et fixes). En considérant un seul type de niveau donneur ( $E_D$ ) et un seul niveau accepteur ( $E_A$ ), nous obtenons

$$\text{Équation IV.2 : } n + N_A^- = p + N_D^+$$

Où  $n$  et  $p$  sont les concentrations de porteurs libres, respectivement électrons et trous.  $N_A^-$  et  $N_D^+$  sont les concentrations des niveaux  $E_A$  et  $E_D$ .

Dans le cas d'un matériau de type p, nous faisons l'approximation  $p \gg n$ . De plus, si  $N_A > N_D$ , l'ensemble des niveaux donneurs est compensé par les niveaux accepteurs, ce qui implique que  $N_D^+ = N_D$  quelle que soit la température (tous les donneurs sont ionisés), l'Équation IV.2 devient :

$$\text{Équation IV.3 : } p = N_A^- - N_D$$

Dans cette équation, le modèle utilisé pour évaluer la concentration de porteurs libres dans la bande de valence est le modèle de Boltzmann[190] :

$$\text{Équation IV.4 : } p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}},$$

avec  $E_F$  l'énergie du niveau de Fermi,  $T$  la température en K,  $E_V$  la position du maximum dans la bande de valence,  $k_B = 8,621 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$  la constante de Boltzmann et  $N_V$  la densité effective d'états dans la bande de valence telle que :

$$\text{Équation IV.5 : } N_V = \frac{2(2\pi m_h^* k_B)^2}{h^3} T^{\frac{3}{2}},$$

avec  $h = 4,136 \times 10^{-15}$  eV.s la constante de Planck, et  $m_h^*$  la masse effective des trous. Nous nous sommes basés sur les valeurs expérimentales de Goltzené et al.[191] qui ont mesuré une masse effective de  $m_h^* = -0,66 m_0$  pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $m_0$  étant la masse de l'électron, et avons utilisé cette même valeur au cours de nos calculs.

Pour évaluer le terme  $N_A^-$  de l'Équation IV.3, nous utilisons un modèle de distribution énergétique de Fermi-Dirac pour les états localisés[192], qui conduit à :

$$\text{Équation IV.6 : } N_A^- = N_A \left( 1 - \frac{1}{1 + K_A e^{\frac{E_F - E_A}{k_B T}}} \right)$$

Où  $K_A$  est appelé facteur de dégénérescence, il rend compte de la dégénérescence des états occupés et non occupés. Ce facteur tient compte des orbitales électroniques mises en jeu. Dans le cas de semi-conducteurs de type p[173][172], nous utilisons une valeur  $K_A = 1/4$ , associée à des orbitales de type **p**, également utilisée ici pour des raisons de simplification[193].

L'énergie d'ionisation  $E_a$  est définie comme étant l'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence vers le niveau  $E_A$ , se traduisant mathématiquement par l'équation suivante :

$$\text{Équation IV.7 : } E_a = E_A - E_V$$

En combinant les Équation IV.5, Équation IV.6 et Équation IV.7, nous obtenons :

$$\text{Équation IV.8 : } N_A^- = \frac{N_A}{1 + \frac{p}{\phi_A}}$$

Avec

$$\text{Équation IV.9 : } \phi_A = K_A \cdot N_V \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

L'équation de neutralité devient :

$$\text{Équation IV.10 : } p + N_D = \frac{N_A}{1 + \frac{p}{\phi_A}}$$

Il s'agit d'une équation du second degré, dont la solution positive (la seule ayant un sens physique) est

$$\text{Équation IV.11 : } p = \frac{1}{2} (\phi_A + N_D) \left\{ \sqrt{1 + \frac{4\phi_A(N_A - N_D)}{(\phi_A + N_D)^2}} - 1 \right\}$$

L'Équation IV.11 est utilisée pour modéliser le comportement de **p** en fonction de la température (sachant que le terme  $\phi_A$  en dépend). Il s'agit des droites noire et rouge dans la Figure IV.15.a, qui modélisent respectivement le comportement des échantillons #1 (3,7% Sr) et #2 (16,1% Sr). Dans les calculs réalisés, nous avons également négligé la compensation de telle sorte que  $N_D = 0 \text{ cm}^{-3}$ .

Concernant l'échantillon à 3,7% de strontium (#1), l'ajustement des données expérimentales nous donne une énergie d'ionisation de l'ordre de 504 meV et une concentration d'accepteurs de  $5,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Pour

l'échantillon dopé à 16,1% de strontium, le même ajustement met en évidence une énergie d'ionisation de 239 meV et une concentration d'accepteurs de  $1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Nous remarquons une baisse de l'énergie d'ionisation avec le dopage, et une différence importante de concentrations d'accepteurs entre ces deux échantillons d'autre part. Paradoxalement, celle-ci est plus faible dans l'échantillon le plus dopé. Ceci peut s'expliquer par le fait que la compensation a été négligée et donc que la concentration de donneurs a été supposée égale à 0. En réalité, la "concentration d'accepteurs" mesurée par cette technique est le terme  $N_A - N_D$ , il ne s'agit donc réellement de la concentration d'accepteurs que si  $N_A \gg N_D$ . Il est possible que cette inégalité ne soit pas vérifiée à fort taux de dopage, ainsi  $N_A$  et  $N_D$  seraient du même ordre et donc  $N_A - N_D$  pourrait être beaucoup plus faible qu'à faible taux de dopage, expliquant la faible valeur de  $N_A$  mesurée. Il n'est donc pas certain que la concentration d'accepteurs chute réellement à fort taux de dopage.

L'énergie d'ionisation plus faible à fort taux de dopage est également associée à une concentration de porteurs plus importante pour l'échantillon dopé à 16,1% de strontium (#2) sur toute la gamme de température. Nous mesurons notamment à 300K une concentrations de porteurs de  $8,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour 16,1% de Sr contre  $8,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour 3,7% de Sr (*Tableau IV.3*), soit environ un ordre de grandeur de différence. Ce comportement semble mettre en évidence une augmentation de la densité de porteurs (trous) avec le dopage intentionnel au strontium. Cette augmentation significative de la densité de porteurs peut également expliquer la diminution de l'énergie d'ionisation[194], ce qui semble mettre en évidence le caractère dopant de type **p** du strontium.

#### *Résistivité*

Concernant les mesures de résistivité (*Figure IV.15.b*), celle-ci augmente lorsque la température diminue, ceci pour les deux échantillons, ce qui constitue un comportement caractéristique des semi-conducteurs. À 300K, celle-ci vaut 61,6  $\Omega \cdot \text{cm}$  pour 3,7% de strontium et 8,2 pour 16,1% de strontium (*Tableau IV.3*). L'échantillon présentant la concentration de strontium la plus importante (#2) présente une résistivité plus faible sur toute la gamme de température, ce qui conforte l'effet du strontium sur la conductivité de type **p** des échantillons.

#### *Mobilité*

Comme précédemment, la connaissance de la densité de porteurs et de la résistivité en fonction de la température nous permet d'accéder à la mobilité des porteurs (*Figure IV.15.c*). Les résultats obtenus montrent que la mobilité varie peu avec la température dans les deux cas, et qu'elle est de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à température ambiante (*Tableau IV.3*).

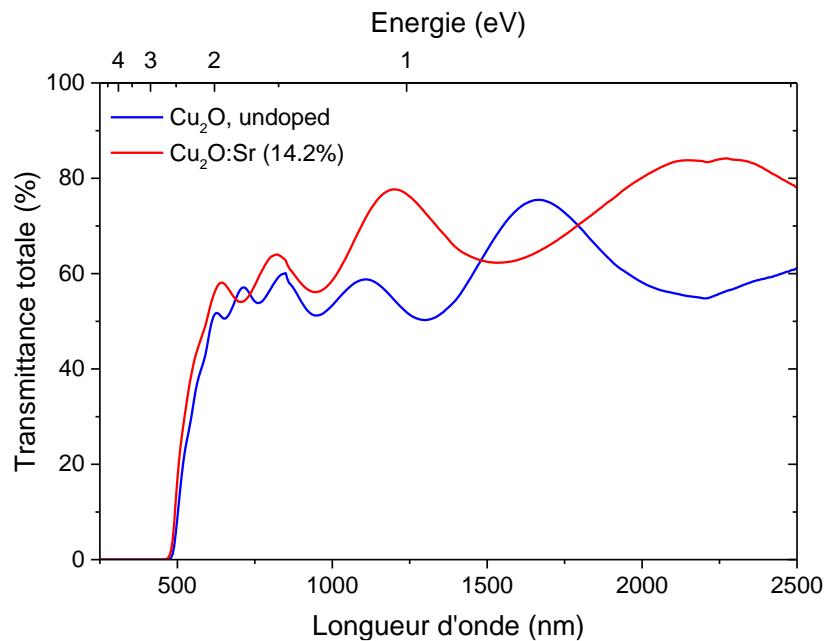
Cependant, à basse température, nous pouvons remarquer sur la *Figure IV.15* que la mobilité semble suivre une loi en  $T^{3/2}$  (droite en lignes brisées), caractéristique de la diffusion par les impuretés ionisées[193]. De plus, à haute température, nous remarquons une diminution de la mobilité qui suivant une loi en  $T^{-3/2}$  (droite en pointillés), caractéristique de la diffusion des porteurs par les phonons acoustiques[193].

En outre, la mobilité maximum de l'échantillon le moins dopé (#1) est supérieure à celle de l'échantillon le plus dopé (#2), ce qui renforce l'idée d'une augmentation de la concentration d'impuretés ionisées avec l'incorporation de strontium, impliquant une baisse de mobilité. En effet, la diffusion des porteurs libres par les impuretés ionisées est proportionnelle à la concentration au niveau de dopage. Ceci conforte encore une fois l'idée que le strontium induit un dopage de type p dans le  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

*Propriétés optiques*

Les propriétés optiques mesurées pour les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Sr}$  se basent principalement sur la mesure de la transmittance dans les domaines UV-Visible-NIR (250-2500 nm). Nous avons tenté de mesurer également les indices de réfraction et d'absorption  $n$  et  $k$  grâce à la technique de l'ellipsométrie spectroscopique, malheureusement l'interprétation est très délicate et nous ne sommes pas parvenus à obtenir des résultats cohérents, y compris pour les échantillons non dopés.

Les transmittances totales et directes ont été mesurées pour chaque échantillon. La *Figure IV.16* montre deux spectres de transmittance totale, l'un obtenu pour un échantillon non dopé et l'autre obtenu pour un échantillon fortement dopé (14,2%).



*Figure IV.16 : Evolution des propriétés optiques : spectres UV-Vis-NIR obtenus pour un échantillon de  $\text{Cu}_2\text{O}$  non dopé (bleu) et un échantillon de  $\text{Cu}_2\text{O}$  contenant 14,2% de strontium (rouge)*

Nous pouvons remarquer que la transmittance diminue significativement en-dessous de 500 nm. La chute de transmittance pour les faibles longueurs d'onde provient du fait qu'elles correspondent à des énergies supérieures au gap optique du matériau, qui sont donc absorbées par celui-ci. Ce qui nous intéresse ici est la longueur d'onde à partir de laquelle la lumière est absorbée, et plus particulièrement si elle est différente entre les deux échantillons : si, comme le prévoient les calculs *ab initio*, la bande interdite est élargie par le dopage au strontium, alors la courbe correspondant à 14,2% de strontium devrait être décalée vers la gauche (du moins dans le domaine des faibles longueurs d'onde) par rapport à la courbe correspondant à 0% de strontium. Nous n'observons pas cela, dans le domaine des faibles longueurs d'onde ces deux courbes sont pratiquement confondues. En toute rigueur un léger décalage est visible mais il est si faible qu'il n'est pas certain qu'il soit représentatif. Il n'y a donc, a priori, pas d'élargissement de la bande interdite, même pour l'échantillon le plus dopé.

Afin de vérifier cela, le gap optique a été calculée à partir des spectres UV-Visible-NIR grâce aux tracés de Tauc[195] appliqués aux spectres de transmittance totale. Les résultats sont présentés en *Figure IV.17.a*. Il n'y a pas de variation significative du gap optique, en conséquence la transmittance totale moyenne entre 500 et 1000 nm reste dans la gamme 50-60% pour les parties épaisses peu importe la teneur en strontium (*Figure IV.17*).

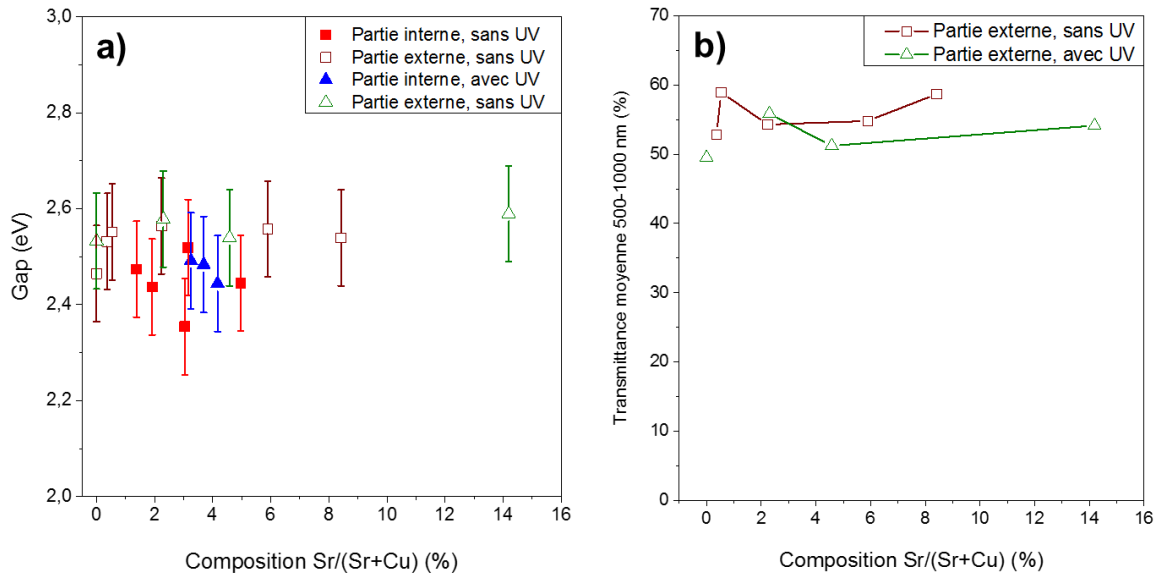


Figure IV.17 : Evolution des propriétés optiques : (a) gap optique et (b) transmittance moyenne dans les parties externes entre 500 et 1000 nm (droite) en fonction de la teneur en strontium.

Nous obtenons donc l'effet inverse par rapport à celui attendu : d'après les calculs *ab initio*, le dopage au strontium devait principalement jouer sur la largeur de bande interdite et donc indirectement sur le gap optique et la transmittance, l'effet sur la résistivité étant considéré comme un possible effet secondaire qui ne devrait pas être très marqué[2]. L'expérience conduit au résultat inverse, puisque c'est la résistivité qui diminue sans variation notable des propriétés optiques. Bien que l'expérience ne confirme pas la théorie, il reste positif de constater qu'il est possible de jouer sur les propriétés électriques sans conséquence négative sur les propriétés optiques.

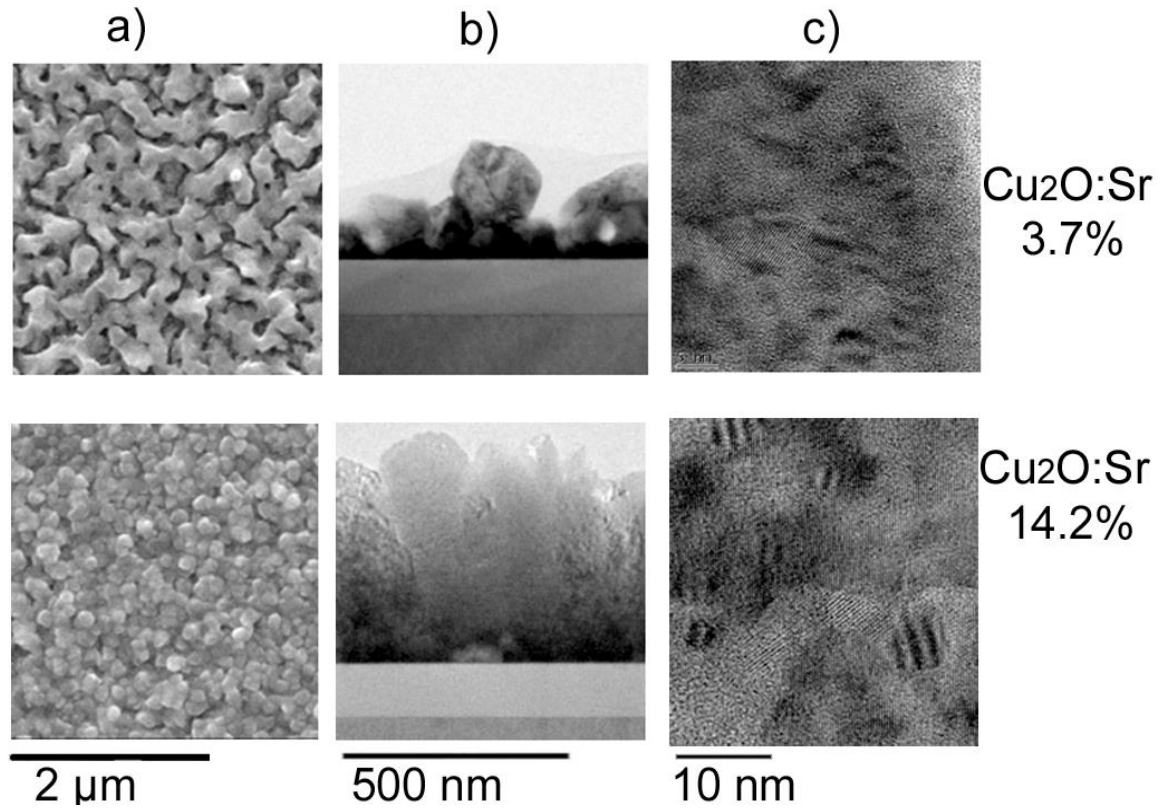
#### IV.2.e) Relation entre dopage, morphologie et résistivité

##### Analyse de couches caractéristiques par MET

Si nous faisons un bilan des résultats abordés dans ce chapitre, il semblerait qu'il existe une corrélation entre la résistivité et la morphologie à travers l'augmentation de la teneur strontium dans la couche. Les tendances sont les suivantes :

- **Cas 1** : Les résistivités élevées sont obtenues lorsque la couche est très lisse (voir *Figure IV.9* et *Figure IV.14*)
- **Cas 2** : Les résistivités intermédiaires (10-1000  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) sont obtenues lorsque la couche est très rugueuse.
- **Cas 3** : Les résistivités les plus faibles sont obtenues lorsque la micro-structure très granulaire est clairement visible, pouvant éventuellement être légèrement éclatés comme à 14,8 %.
- **Cas 4** : La remontée de résistivité pour les concentrations de strontium les plus élevées est corrélée à l'éclatement des gros grains en très petits grains.

Afin d'en savoir plus sur un éventuel lien entre la résistivité et la morphologie, des images MET ont été obtenues pour les morphologies poreuses (3,7%) et en grains (14,2%), correspondant respectivement aux résistivités intermédiaires (Cas 2) et faibles (Cas 3) (*Figure IV.18*).



*Figure IV.18 : Morphologies intermédiaires (haut) et granulaires (bas), observées par imagerie MEB (gauche), MET en champ clair (milieu) et champ sombre (droite)*

Les vues en coupe de la couche Cu<sub>2</sub>O avec 3,7% de Sr mettent en évidence de fortes disparités au niveau de l'épaisseur. La couche semble être constituée de grains de différentes tailles (de l'ordre de la centaine de nanomètre ou moins) empilés les uns sur les autres, qui peut expliquer la forte rugosité relative de cette couche mesurée en AFM (*Figure IV.10*). Cette hétérogénéité d'épaisseur pourrait aboutir à un mauvais contact entre les différents grains, augmentant la résistivité. Par ailleurs, cette forte rugosité pourrait diminuer l'épaisseur utile de la couche : l'épaisseur pouvant réellement conduire le courant se limiterait à l'épaisseur la plus fine, conduisant à une diminution de la résistivité électrique.

Pour la couche de Cu<sub>2</sub>O avec une concentration élevée de strontium, ayant une morphologie granulaire, les vues latérales montrent que ces couches sont très compactes, bien plus que pour les morphologies intermédiaires. Cette morphologie compact permettrait une meilleure conduction d'un grain à l'autre, d'où les résistivités plus faibles mesurées.

L'analyse des images haute résolution (*Figure IV.19*) de ces mêmes échantillons montre que les couches sont bien cristallisées. Pour la couche Cu<sub>2</sub>O avec 3,7% de Sr, nous pouvons distinguer des plans cristallins qui traversent l'image de gauche à droite et signalés par des lignes rouge sur la photo. Ces plans correspondent à des cristallites d'une relativement grande taille, s'étendant sur au moins plusieurs dizaines de nanomètres. La mesure n'a pas été possible car ils s'étendent au-delà de la zone analysée sur l'ensemble des clichés haute résolution, et ils ne sont pas visibles sur les clichés de plus basse résolution. Ce commentaire est également valable pour la couche de Cu<sub>2</sub>O contenant 14,2% de Sr, mais dans ce cas nous observons d'autres cristallites de très petite taille (quelques nanomètres) à l'intérieur des cristallites



qui sont orientées différemment. Cette superposition de cristaux génère des franges de moiré sur l'image, ce qui indique que les distances des plans cristallins sont proches, sinon identiques.

Les clichés de diffraction correspondent au  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS n°04-007-9767). L'intensité des clichés de diffraction, en particulier celui de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec 14,2% de Sr, montre l'existence d'orientations préférentielles, caractérisée par la formation des arcs alignés dans une certaine direction sur les anneaux de diffraction. Cette texture n'est pas générée par le substrat puisque les dépôts ont été effectués sur un substrat amorphe. Dans le cliché de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec 14,2% de Sr, il est possible d'identifier, en plus de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , des anneaux à 3,33 Å et à 1,81 Å, qui ne correspondent pas au  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nous avons interprété ces résultats par la présence de la phase  $\text{SrF}_2$  (JCPDS n°00-006-0262), qui correspond aux distances et intensité mesurées, bien qu'elle n'était pas visible sur le diagramme de DRX. Cette phase serait à l'origine de l'incorporation de fluor dans la couche, comme observé en section IV.1) sur les premiers dépôts avec un fort contenu de strontium. Néanmoins, les distances de plans cristallographiques de cette phase ne permettraient pas de former les franges de moiré observées.

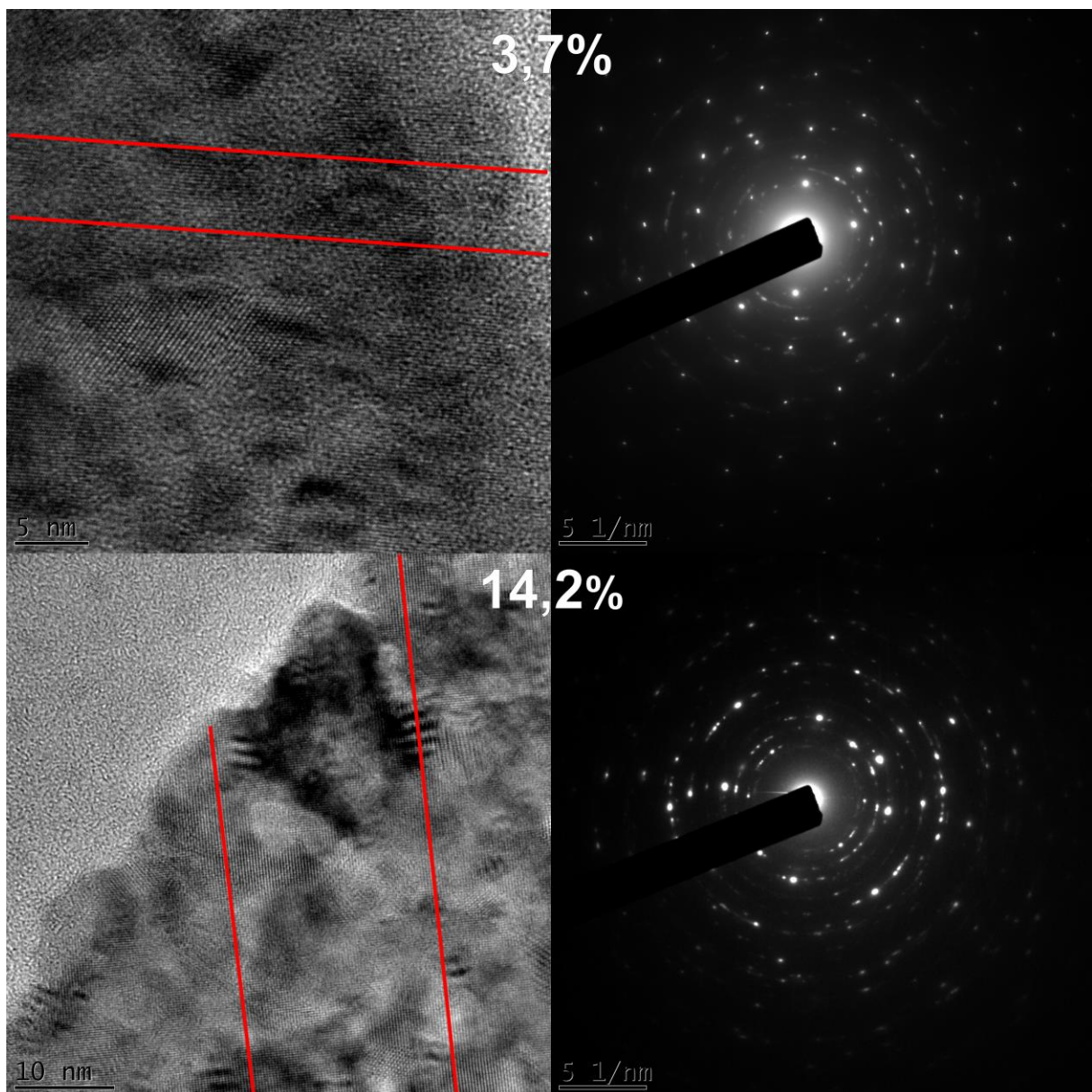


Figure IV.19 : Images haute résolution et clichés de diffraction d'un échantillon moyennement (3,7%) et fortement (14,2%) dopé

La présence des cristallites de petite taille soulève la question de leur composition, en particulier si la teneur en strontium y est différente, et si cela peut avoir une influence sur les propriétés électriques des couches. Afin de vérifier s'il y a ou non ségrégation de strontium dans la couche, des cartographies EDX STEM ont été faites sur cet échantillon à 14,2% de strontium (*Figure IV.20*). Les éléments mesurés sont l'oxygène, le silicium, le cuivre et le strontium.

L'oxygène a été mesuré car il est nécessairement présent dans la couche, mais il faut garder à l'esprit que les techniques EDX sont peu précises sur les éléments légers. Ainsi, la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  reste clairement visible dans le cliché de l'oxygène, mais les couches de  $\text{SiO}_2$  et de silicium du substrat ne peuvent pas être distinguées.

Les clichés de cuivre et de strontium sont ceux qui nous intéressent le plus. Ceux-ci sont uniformes dans toute la couche. Ainsi cette technique nous apprend qu'il n'y a pas de discrimination significative du strontium dans la couche, même si des cristallites de petite taille sont visibles en mode topographique haute résolution. Dans la mesure où ces cristallites ne sont pas associées à une teneur en strontium différente, il ne semble pas qu'elles correspondent à une ségrégation. Bien que cela ne puisse être prouvé par les techniques utilisées, le plus probable est que la conduction se fasse via les cristallites de grande taille.

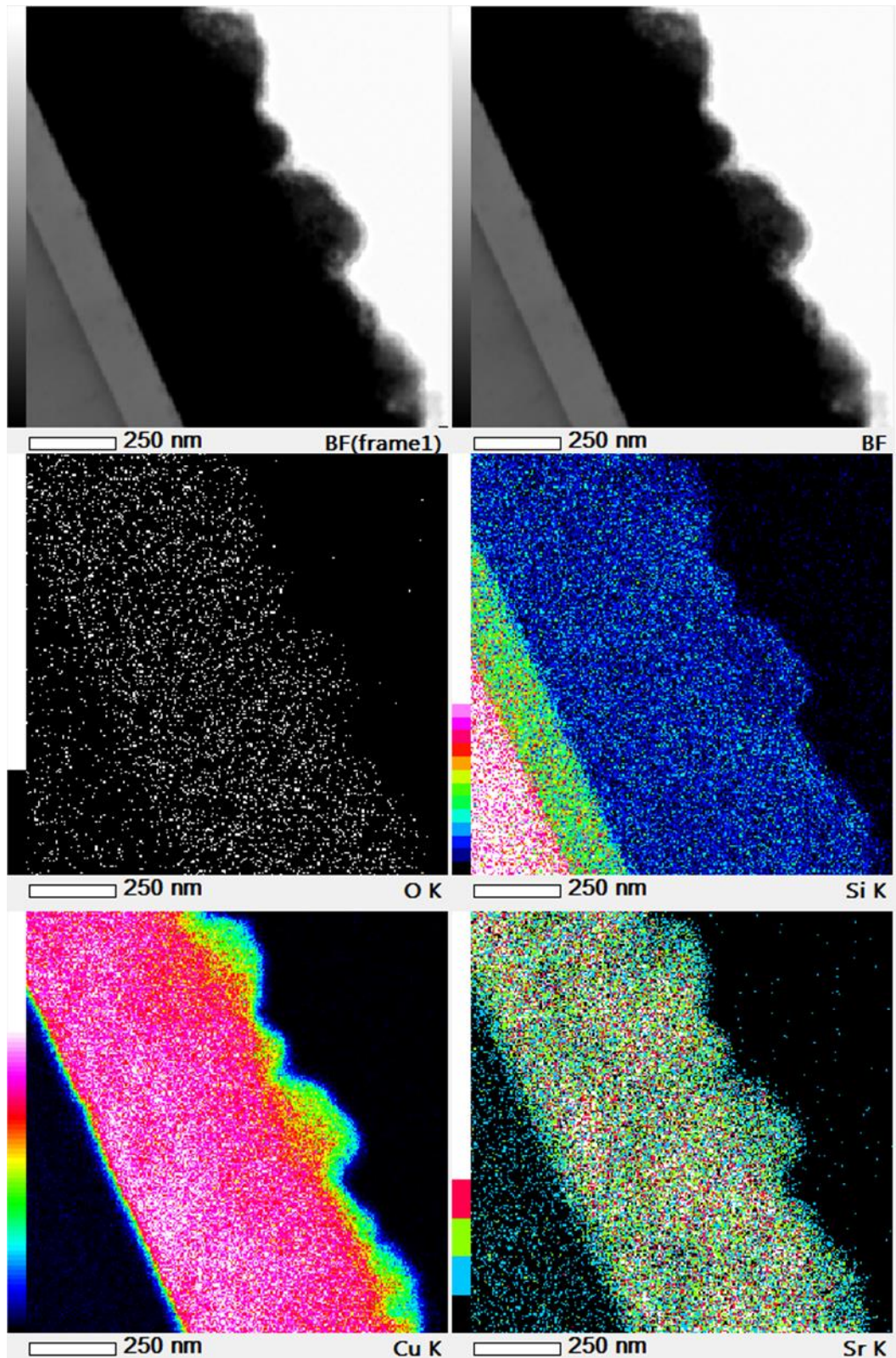


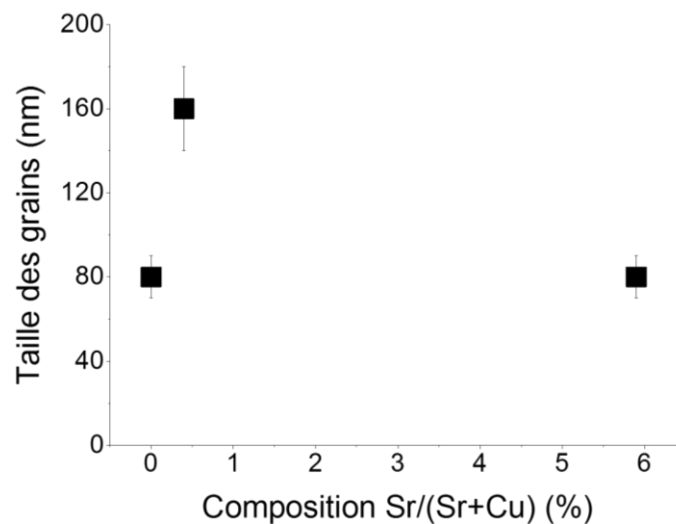
Figure IV.20 : Cartographies EDX STEM de l'échantillon dopé à 14,2% pour l'oxygène, le silicium, le cuivre et le strontium. Image topographique en noir et blanc également présente pour identifier la couche.

#### Analyse de couches caractéristiques par EBSD

Puisque les images MET ne permettent pas de mesurer la taille des cristallites, des mesures EBSD ont été effectuées sur quelques échantillons afin d'y parvenir, dans l'idée de voir s'il est possible d'observer un lien entre la taille des cristallites et la résistivité. Pour un même matériau, il est attendu

que la conduction soit plus facile à l'intérieur des cristallites qu'au niveau des joints de grains. Or plus la taille des cristallites augmente, plus la densité de joints de grains diminue. En conséquence, il est attendu que plus la taille des cristallites augmente, plus la résistivité diminue. Ou, pour être plus exact, plus les cristallites sont petites, plus la résistivité augmente. Réciproquement, si la résistivité diminue, comme dans le cas présent, alors il est attendu que la taille des cristallites augmente. Si une autre tendance est observée, cela signifie que la résistivité n'est pas limitée par les joints de grains mais par un autre mécanisme.

La *Figure IV.21* montre l'évolution de la taille des cristallites pour quelques couches. Si cette taille varie d'une couche à l'autre, elle n'augmente pas avec le taux de strontium. Elle est de  $80 \pm 20$  nm que ce soit avec 0 ou 5,9% de strontium dans la couche, qui sont deux concentrations de strontium conduisant à des résistivités très différentes :  $10^5$  et  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ , soit une différence de 4 ordres de grandeurs. Il est donc à peu près certain que cette différence de résistivité n'est pas due à une différence de taille des grains, qui est similaire pour les deux échantillons.



*Figure IV.21 : Evolution de la taille des grains mesurée par EBSD en fonction de la teneur en strontium pour des échantillons contenant 0, 0,4 et 5,9% de strontium.*

#### *Analyse de couches caractéristiques par XPS*

Si l'imagerie MET nous informe que le strontium est distribué de manière homogène dans la couche, cela ne nous donne toutefois aucune information sur la forme sous laquelle il se trouve ni quel est son rôle. En effet, nous savons qu'il est présent dans la couche, mais pas s'il est incorporé dans la maille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou s'il est présent dans d'autres phases. La phase  $\text{SrCO}_3$  a été détectée en DRX, spectroscopie FTIR et Raman, et la phase  $\text{SrF}_2$  a été identifiée par TEM. Afin d'en savoir plus sur l'état dans lequel se trouve le strontium, des mesures XPS ont été effectuées. Ces mesures ont été effectuées avec un spectromètre Theta 300 de Thermo Fischer Scientific modifié (cf. paragraphe II.3.g)). La caractérisation XPS a été réalisée sur 3 échantillons contenant respectivement 0, 3,1 et 14,8% de strontium. Les mesures ont été faites sur les échantillons natifs et après abrasion sous plasma d'argon à 0,5 keV pendant 6 minutes. Cette énergie et temps ont été choisis pour éviter la réduction du cuivre par le bombardement ionique[196]. Nous avons observé que la caractérisation de la surface sans abrasion ne permet pas d'établir la composition chimique, car la surface est d'une part contaminée par



l'atmosphère avec un fort signal de carbone propre à une pollution organique et d'autre part le cuivre se trouve en surface en son état d'oxydation Cu(II), correspondant au CuO.

Nous nous focaliserons sur les mesures après abrasion. L'analyse XPS s'est réalisée sur les orbitales de 5 éléments : cuivre 2p, oxygène 1s, strontium 3d, fluor 1s et carbone 1s.

Les trois premiers sont nécessairement présents dans la couche et sont les plus importants. Le fluor se retrouve dans la couche en raison de la contamination croisée générée par l'utilisation de Cu(TFacc)<sub>2</sub> dans le même réacteur qui a induit une contamination au fluor très difficile à nettoyer. Une contamination organique est envisageable en raison de la méthode d'élaboration des couches, d'où l'analyse de l'élément carbone. Celui-ci est au minimum présent sous forme de SrCO<sub>3</sub>.

L'interprétation des spectres a été réalisée à l'aide des contributions résumées dans le *Tableau IV.4*, dans lequel nous avons détaillé l'état chimique de l'élément et sa position en énergies ainsi que la référence utilisée.

*Tableau IV.4 : Contributions considérées pour l'interprétation des spectres XPS et références associées*

Élément	Liaison/Composé	Energie (eV)	Référence(s)
Cu 2p	Cu (II) – Cu(OH) <sub>2</sub>	934,8	Wagner et al.[197]
	Cu(II) – CuO	933,8	
	Cu(I) – Cu <sub>2</sub> O	932,4	
	Cu(0) – Cu métallique	932,6	
C 1s	C-C	284,8	Base de données XPS de Thermo Fisher Scientific Inc.
	C-O	~286	
	C=O	~288-289	
O 1s	Cu(I) oxyde	530.20	Wagner et al.[197]
	Cu(II) oxyde	529.68	
	SrCO <sub>3</sub>	530,9	Vasquez[198]
	SrO	528.2	Sosulnikov et Teterin[199]
Sr 3d	SrCO <sub>3</sub>	Doublet 132,7 et 134,5	Vasquez[198]
	SrF <sub>2</sub>	Doublet 133,8 et 135,6	Vasquez[200]
F 1s	SrF <sub>2</sub>	684,6	Vasquez[200]

Les résultats obtenus pour les trois échantillons sont présentés en *Figure IV.22* et *Figure IV.23* (strontium), *Figure IV.24* (cuivre), *Figure IV.25* (oxygène), *Figure IV.26* (fluor) et *Figure IV.27* (carbone). Des shifts en énergies ont été réalisés pour aligner la position de la contribution du carbone à l'énergie de liaison C-C à 285 eV. Les observations générales avant de passer aux descriptions des résultats et des déconvolutions, sont les suivantes :

- Le strontium n'est présent que sur les couches dopées et l'intensité de cet élément augmente avec le dopage.
- Le fluor n'est présent que sur les couches dopées, ce qui montre que l'incorporation de fluor est reliée à la présence de strontium et confirme les tendances constatées au paragraphe **IV.2.a**). L'intensité de cet élément augmente aussi avec le dopage.
- Les spectres de cuivre sont assez similaires, mais nous trouvons une légère différence sur la couche de Cu<sub>2</sub>O non dopée.

- Nous trouvons des différences sur les spectres d'oxygène et de carbone qui devront être expliquées en se basant sur les déconvolutions, et plus particulièrement les différentes contributions considérées.
- **Strontium, Sr 3d** : L'orbitale 3d présente deux sous-orbitales  $3d^{3/2}$  et  $3d^{5/2}$  très proches, qui ont été déconvoluées à l'aide de doublets en imposant une différence d'énergie de 1,8 eV et une relation d'intensité de 0,689. Pour les deux échantillons, la déconvolution nécessite d'introduire au moins deux contributions. Elles se situent à 133,4 et 135,7 eV pour l'échantillon avec 14,2% de Strontium et à 133,7 et 136 eV pour l'échantillon avec 3,1% de Sr. Ces contributions ont été attribuées au  $\text{SrCO}_3$ , à plus faible énergie de liaison, et au  $\text{SrF}_2$  respectivement. En effet, le fluor, fortement électro négatif, décale les pics vers les hautes énergies. En comparant les contributions pour chaque cas, nous observons que la contribution associée au carbonate de strontium augmente avec le dopage de strontium, tandis que la contribution  $\text{SrF}_2$  reste du même ordre. La déconvolution a été réalisée avec le moins de contributions possibles. La contribution d'un état à une énergie intermédiaire comme le  $\text{SrO}$  ne peut pas être exclue, mais elle serait beaucoup plus faible que celles de  $\text{SrCO}_3$  et  $\text{SrF}_2$ .

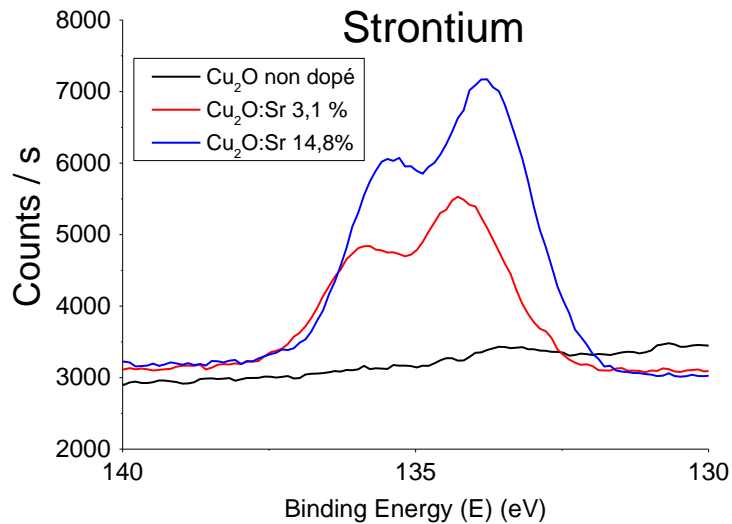


Figure IV.22 : Spectres XPS centré sur la zone du strontium 3d, pour des échantillons contenant 0, 3,1 et 14,8% de strontium.

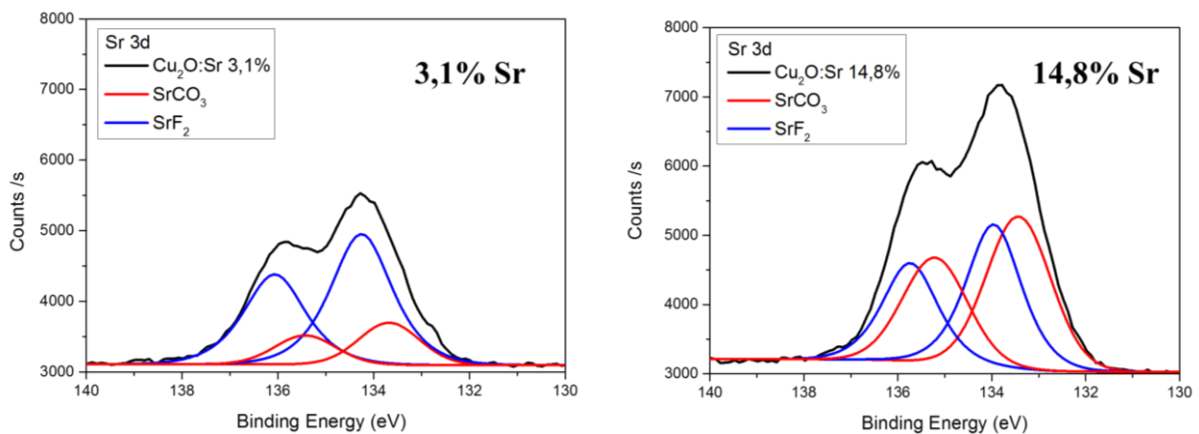
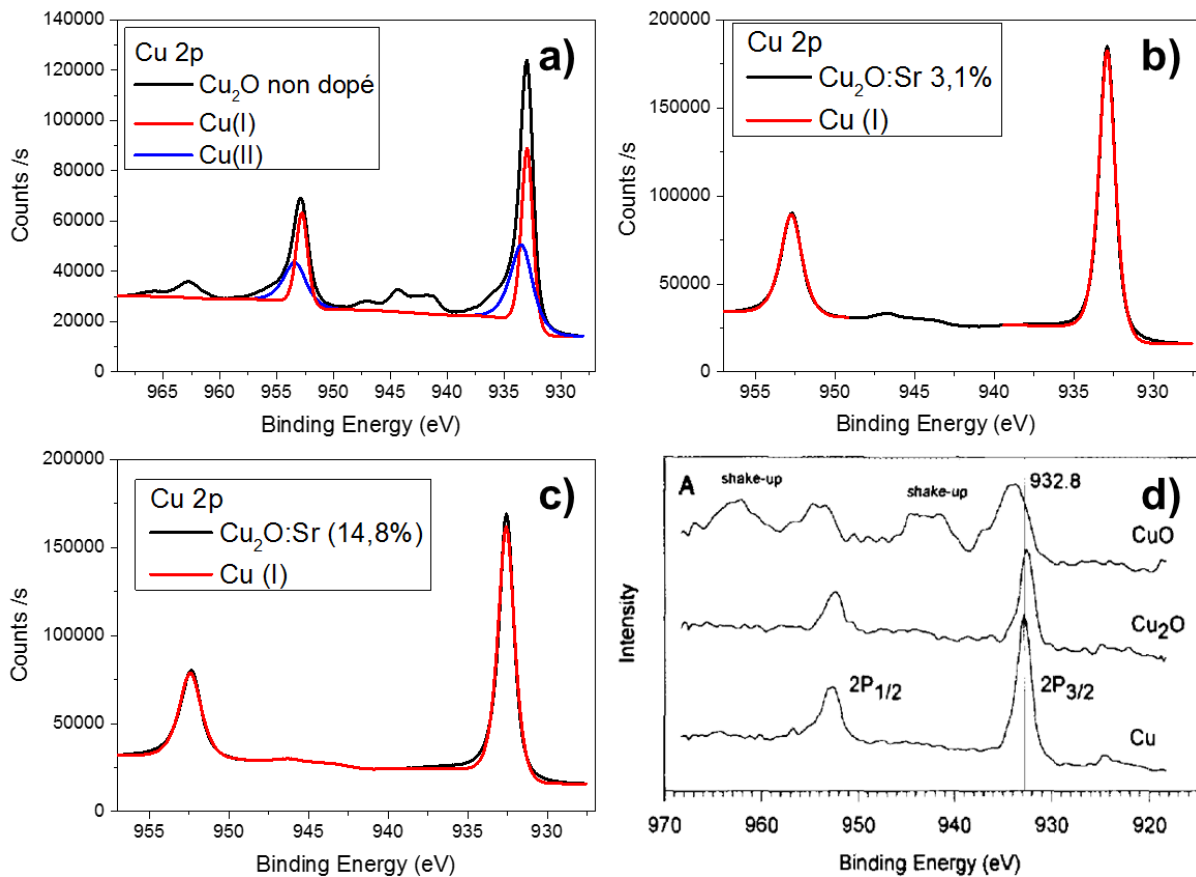


Figure IV.23 : Spectres XPS et courbes de fit centré sur la zone du strontium 3d, pour des échantillons contenant 3,1% (gauche) et 14,8% (droite) de strontium. Le fit est effectué en décomposant les spectres en une composante  $\text{SrCO}_3$  (courbe rouge) et une composante  $\text{SrF}_2$  (courbe bleue), qui additionnées donnent le spectre expérimental (courbe noire).

- **Cuivre, Cu 2p** : Le cuivre 2p présente aussi un doublet, mais qui est clairement séparé. D'après la littérature, l'état +II (comme dans le CuO) est clairement identifiable car son doublet principal est accompagné par la présence des satellites entre 945 et 940 eV. Les états +I (comme dans Cu<sub>2</sub>O) et 0 (cuivre métallique), présentent un seul doublet à 932 eV avec une faible largeur à mi-hauteur. Par contre, pour différencier les états Cu(+I) et Cu(0), il faut se baser sur les spectres Auger. Nous n'avons pas cherché à les différencier car la probabilité de trouver du cuivre métal dans ce type de couche est presque nulle. Dans le cas présent, les satellites entre 945 et 940 eV ne sont visibles que pour l'échantillon Cu<sub>2</sub>O non dopé, et disparaissent dans les échantillons dopés. Même sans dopage, ces pics sont de faible intensité, ce qui signifie que le CuO est présent mais largement minoritaire, au point qu'il n'est guère étonnant de ne pas l'avoir détecté avec les autres techniques. Pour les couches dopées, les pics correspondent au Cu(I) en Cu<sub>2</sub>O, et il semble que la position en énergie se décale vers les basses énergies lorsque le dopage augmente. Néanmoins, en tenant compte de l'erreur introduite avec le shift initial en énergie, il n'est pas raisonnable de prendre en compte cette observation. Ainsi, les couches de Cu<sub>2</sub>O dopées sont majoritairement composées de cuivre à l'état d'oxydation +I, plus stable que dans la couche non dopée qui contient une faible contribution de cuivre à l'état d'oxydation +II même après abrasion. Ce résultat avait aussi été observé sur les spectres avant abrasion : l'échantillon non dopé présentait un spectre caractéristique de liaison CuO alors que pour les deux autres échantillons, les spectres se rapprochent plus d'une surface de Cu<sub>2</sub>O présentant un oxyde natif. D'autre part, le décalage du doublet vers les basses énergies de liaison pourrait traduire le remplacement de liaisons Cu-O-Cu par des liaisons Cu-O-Sr (et donc la présence effective de strontium en tant que dopant), mais cela ne peut être affirmé avec certitude.



- **Oxygène, O 1s** : L'évolution de l'oxygène avec le dopage est un cas plus difficile car il est présent en grande quantité et peut former une large gamme de composés avec tous les autres éléments, ce qui peut se traduire par une large gamme de contribution possibles. L'observation générale est que le pic à 530 eV est large et présente une dissymétrie vers des énergies supérieures. Ce comportement est beaucoup plus marqué sur l'échantillon fortement dopé, car les deux contributions sont clairement séparées. Cette contribution à plus forte énergie de liaison a été corrélée à l'augmentation de la contribution de  $\text{SrCO}_3$ , située à 531,4 eV. La contribution à 532 eV a été attribuée à des liaisons C-O génériques.

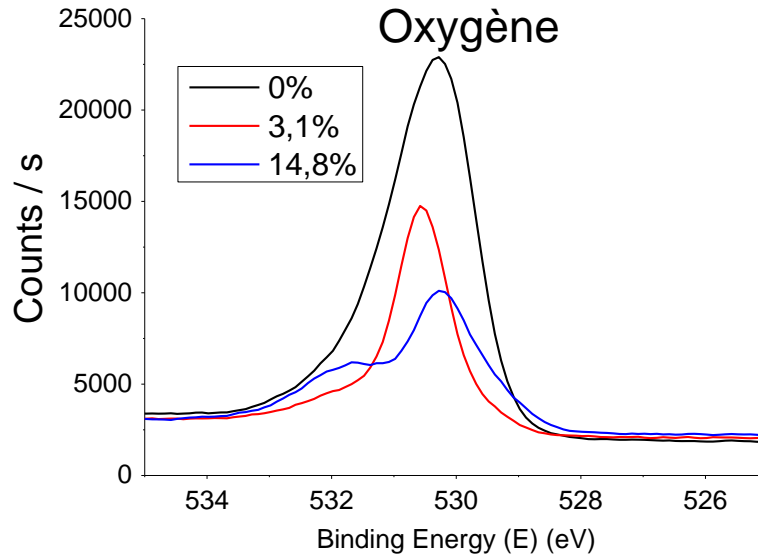


Figure IV.25 : Spectres XPS centrés sur la zone de l'oxygène 1s, pour des échantillons contenant 0, 3,1 et 14,8% de strontium.

- **Fluor, F 1S** : La présence de fluor est corrélée à la présence de strontium : le fluor est absent s'il n'y a pas de strontium, puis il est d'autant plus présent que le strontium est présent en proportion importante. L'analyse du pic F 1s laisse apparaître un unique pic situé vers 685 eV ce qui est conforme à la littérature pour le  $\text{SrF}_2$ .

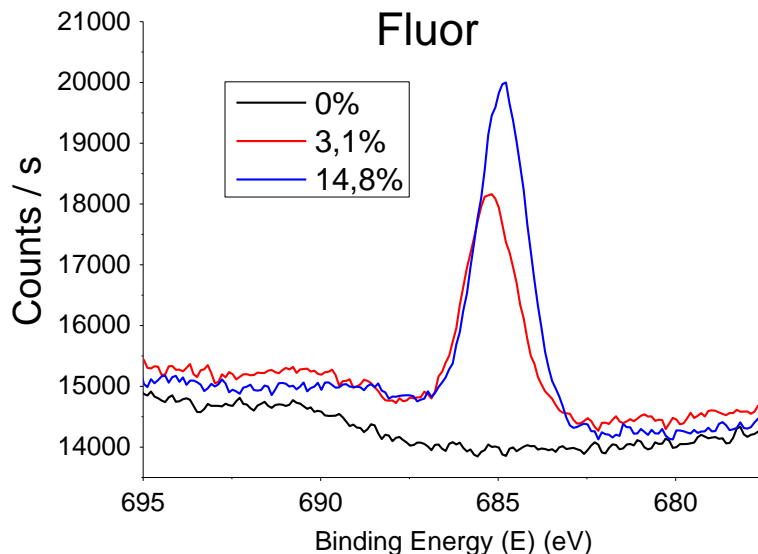


Figure IV.26 : Spectres XPS centrés sur la zone du fluor 1s, pour des échantillons contenant 0, 3,1 et 14,8% de strontium.



- **Carbone, C 1S** : Le pic du carbone présente une contribution principale à 285 eV, attribuée aux liaisons C-C, qui a permis d'établir la position en énergies pour les 3 échantillons. D'autres contributions plus faibles ont été attribuées aux liaisons C-O à 286,4-286,5 eV, aux doubles liaisons C=O à 288,8-288,9 eV, et aux liaisons carbonates à 289,3 eV. L'importance relative des liaisons C=O par rapport aux liaisons C-O augmente avec le dopage. Le pic lié aux carbonates est plus visible pour la couche fortement dopée.

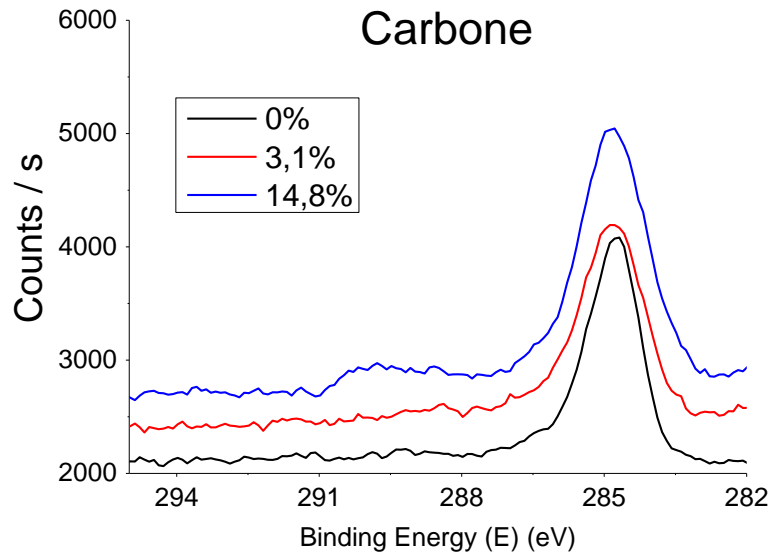


Figure IV.27 : Spectres XPS centré sur la zone du carbone 1s, pour des échantillons contenant 0, 3,1 et 14,8% de strontium.

La quantification de la composition des couches est détaillée dans le *Tableau IV.5* pour l'ensemble des contributions par élément. Les résultats à retenir de ces explications, prenant en compte l'analyse de tous les éléments mais aussi les résultats des autres techniques de caractérisation, sont les suivants :

- Le cuivre est majoritairement présent sous forme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Une faible quantité de  $\text{CuO}$  est également présente en l'absence de dopage. Le dopage semble stabiliser le  $\text{Cu}_2\text{O}$  par rapport au  $\text{CuO}$ .
- Une contamination au fluor est présente lorsque l'échantillon contient du strontium, et ce d'autant plus que le taux de dopage est important.
- Le strontium est présent sous la forme de carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$ , et d'un composé fluoré, probablement  $\text{SrF}_2$ . L'importance relative du composé fluoré décroît avec le dopage : à fort dopage, le  $\text{SrCO}_3$  devient le principal composé indésirable. Nous n'avons pas pu établir la présence de strontium en liaison avec l'oxygène ou le cuivre qui pourrait correspondre à un remplacement de cuivre dans la maille  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- Une contamination organique est présente en quantité non négligeable: la couche contient 8,9% atomique de carbone sans dopage, et cette quantité augmente avec le dopage, sans doute en raison de la présence de plus en plus importante de  $\text{SrCO}_3$ .
- La valeur de strontium correspond à celle mesurée par WDS sur le fort dopage, mais pas pour le faible dopage. Le taux de dopage de strontium pour l'échantillon à 3,1% (WDS) est de 7,8%. Cela peut provenir d'une inhomogénéité de composition des

couches, puisque les analyses ont été effectuées sur deux régions différentes. Les mesures de microsonde correspondent à une analyse du volume, par rapport à la mesure XPS qui est extrêmement locale, et elles sont considérées comme mesures de référence.

Tableau IV.5 : Pourcentage atomique de chaque élément, taux de dopage au strontium et taux de contamination au fluor, pour chacune des trois teneurs en strontium données en microsonde

	Cu <sub>2</sub> O non dopé	Cu <sub>2</sub> O:Sr (3,1%)	Cu <sub>2</sub> O:Sr (14,8%)
Sr (at %)	0	4,7	7,6
C (at %)	8,9	13,5	18,3
O (at %)	39	20,4	19,1
F (at %)	0	5,5	7,7
Cu (at %)	52,1	55,9	47,2
Sr/(Sr+Cu)	0	7,76	13,87
F/(F+Cu+Sr)	0	8,3	12,3

Tout ceci amène à la conclusion que le taux réel de dopage est en très inférieur à la teneur en strontium dans l'échantillon, puisqu'une bonne partie du strontium se retrouve dans des phases indésirables telles que SrCO<sub>3</sub> ou SrF<sub>2</sub>. Cela explique pourquoi il faut des taux de dopage aussi élevés que 5 à 14% (de tels taux se rapprochent plus de l'alliage que du dopage) pour observer des résultats satisfaisant, alors qu'en général les dopages de semi-conducteurs se limitent à des concentrations inférieures à 5%. D'autre part, ce résultat est compatible avec la concentration de porteur mesurée de 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>.

#### Influence du taux de dopage sur les propriétés de la couche : conclusion

Cette étude a révélé un rôle significatif du taux de strontium par rapport aux propriétés des couches. Les différents paramètres de dépôt ont une influence sur le taux de strontium dans la couche, qui est différent du taux de strontium dans la solution précurseur, les deux taux étant liés par une relation non linéaire et relativement complexe. Mais les propriétés de la couche, notamment la morphologie et la résistivité, vont avant tout dépendre du taux de strontium, avec toutefois un rôle secondaire exercé par l'épaisseur sur la morphologie. Ces couches contiennent également une contamination au fluor, probablement sous forme de SrF<sub>2</sub>, d'autant plus importante que la teneur en strontium est élevée, dont l'effet réel est mal connu.

Les couches peu ou pas dopées (<3%) présentent une morphologie lisse et des résistivités très élevées, de l'ordre de 10<sup>4</sup> Ω.cm ou plus. Pour les concentrations intermédiaires (entre 3 et 5%), les couches sont

très rugueuses et ont des résistivités comprises entre  $10^2$  et  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ . Les couches plus concentrées (entre 5 et 15%) affichent les résistivités les plus faibles, descendant jusqu'à environ  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ . Ces couches ont une morphologie compacte et une épaisseur relativement constante supposées favoriser la conduction entre les différents grains. Elles contiennent toutefois du carbonate de strontium en quantité d'autant plus importante que la concentration de strontium est élevée. Enfin, les couches extrêmement riches en strontium (plus de 30%) affichent des résistivités supérieures, ce qui met en lumière l'existence d'une concentration de strontium optimale. Par ailleurs, l'ensemble de ces évolutions semblent accélérer lorsque l'épaisseur est plus importante : le passage à la morphologie en grain sera ainsi observé pour des concentrations plus faibles si l'épaisseur est plus importante.

Les propriétés optiques de ces couches sont peu sensibles à la teneur en strontium, le gap optique restant proche de 2,4 eV et la transmittance totale moyennée entre 500 et 1000 nm restant dans la gamme de 60-70%. Il est donc intéressant de constater qu'il est possible d'améliorer les propriétés électriques des couches sans détériorer les propriétés optiques.

## Conclusion : Oxyde cuivreux dopé au strontium

Ces séries de dépôts dopés au strontium ont donné des résultats pouvant être classés en deux catégories. La première catégorie concerne les résultats liés à la MOCVD. Ainsi, il est apparu que le ratio  $[\text{Sr}]/([\text{Sr}]+[\text{Cu}])$  dans les films était, dans la plupart des cas, différent du ratio dans la solution précurseur ayant permis de le déposer, et pouvait même varier fortement au sein d'un seul dépôt. À ce titre, les résultats de cette série suggèrent un rôle relativement flou de l'assistance UV. Celle-ci permet de manière reproductible, à 8% de strontium dans la solution, d'augmenter significativement la teneur en strontium de la partie externe, et c'est dans ces conditions que les meilleurs résultats toutes couches considérées sont obtenus. Son influence sur la teneur en strontium dans les autres conditions est moins marquée.

Il apparaît également que les films contiennent une contamination au fluor, due à l'utilisation de  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  qui a contaminé le réacteur au point que le fluor continue de s'incorporer en utilisant le  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$ , même plusieurs mois après la dernière utilisation de  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$ . La contamination au fluor est globalement proportionnelle à la teneur en strontium, et la seule phase fluorée détectée est  $\text{SrF}_2$ . Cela peut provenir d'une très forte affinité entre le fluor et le strontium ayant pour origine leur forte différence d'électronégativité. Une contamination au carbonate de strontium est également présente si la teneur en strontium dans le film dépasse 5%, ceci avec ou sans assistance UV.

Puisque la teneur en strontium dans le film est très différente de celle de la solution et varie d'une zone à l'autre dans un même dépôt, il est important de toujours considérer le ratio  $[\text{Sr}]/([\text{Sr}]+[\text{Cu}])$  dans le film. Faire ceci permet d'accéder à la deuxième catégorie de résultats obtenus grâce à ces séries de dépôt : l'influence proprement dite du strontium sur les propriétés des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Par rapport aux résultats prévus par les calculs *ab initio*[2], l'effet inverse a été constaté : au lieu d'une amélioration des propriétés optiques avec un possible effet secondaire sur les propriétés électriques, c'est principalement au niveau des propriétés électriques que le strontium a permis une amélioration en faisant chuter la résistivité, alors que le gap optique et la transmittance restent constants peu importe le taux de strontium. Toutefois, il n'est pas certain que cela remette en cause les calculs, car à ce stade il n'est pas certain que la chute de résistivité soit due à la présence de strontium elle-même, aux différences de morphologies constatées (et corrélées avec la présence de strontium), ou bien une combinaison des deux. Il n'est pas non plus exclu que la contamination au fluor joue un rôle sur les

propriétés électriques, bien que le risque est supposé faible puisque la seule phase fluorée détectée est la phase  $\text{SrF}_2$ .

Les résultats obtenus sont intéressants dans la mesure où des résistivités de  $10 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$  ont été obtenues pour des couches n'ayant subi aucun traitement ultérieur au dépôt, et ce sans impact négatif sur les propriétés optiques. Pour améliorer encore les propriétés de ces couches, une première possibilité serait le recours aux recuits thermiques, possibilité qui sera explorée au **Chapitre VI**. Une autre possibilité consisterait à trouver une solution pour éliminer les contaminations au fluor et au carbonate de strontium, car il est possible que celles-ci entravent les propriétés fonctionnelles des couches.



Chapitre V : Oxyde  
cuiivreux dopé au calcium

## Chapitre V : Oxyde cuivreux dopé au calcium

<b>V.1) Teneur en calcium : Comparaison entre les teneurs dans le film et dans la solution précurseur. ....</b>	<b>188</b>
<b>V.2) Evolution de la morphologie en fonction du taux de calcium.....</b>	<b>188</b>
<b>V.3) Composition des couches .....</b>	<b>192</b>
<b>V.4) Propriétés électriques et optiques .....</b>	<b>194</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>195</b>

Après le strontium qui a donné des résultats positifs, d'autres dopages ont été testés afin de compléter l'étude. Ces deux autres dopants sont le baryum et le calcium, deux alcalino-terreux tout comme le strontium, situés respectivement au-dessus et en-dessous de ce dernier dans le tableau périodique. Ces deux dopants étaient supposés pouvoir conduire à des améliorations similaires à celles obtenus avec le strontium, quoique de manière moins marquée[2].

Tableau V.1 : Conditions opératoires

Paramètre	Valeur
Précurseurs	<b>Cu(TMHD)<sub>2</sub>, Ba(TMHD)<sub>2</sub>, Ca(TMHD)<sub>2</sub></b>
Concentration de précurseur	<b>0.05 mol.l<sup>-1</sup></b>
Taux de dopage	3%, 6% et 10%
Température (porte-substrat)	<b>350°C</b>
Pression totale	15 torr
Pression partielle d'oxygène	9.15 torr
Substrat	<b>Si/SiO<sub>2</sub> - Verre</b>
Assistance UV	<b>Avec et sans pour chaque concentration de précurseur</b>

Les précurseurs de baryum et de calcium sont, respectivement, le bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate) de baryum et le bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate) de calcium, ou Ba(TMHD)<sub>2</sub> et Ca(TMHD)<sub>2</sub>, similaires au Cu(TMHD)<sub>2</sub> et Sr(TMHD)<sub>2</sub>. La dissolution du Ca(TMHD)<sub>2</sub> dans le xylène est relativement facile et comparable aux précurseurs de cuivre et de strontium, alors que le Ba(TMHD)<sub>2</sub> est un peu plus difficile. Pour chacun de ces dopants, la teneur dans la solution varie entre 3 et 10%, les autres conditions étant les mêmes que pour le dopage au strontium.

Après dépôt, il s'est avéré que les couches "dopées" baryum étaient similaires à des couches non dopées, tant du point de vue de l'apparence que des propriétés électriques. De plus, les analyses microsonde ont révélé que le taux de baryum dans la couche ne dépassait jamais 1%, ce qui signifie qu'il ne s'incorpore pas dans les conditions qui permettent d'incorporer le strontium ou le calcium. Cela est dû soit au précurseur lui-même qui ne permettrait donc pas cette incorporation (de meilleurs résultats seraient donc peut-être obtenus en utilisant un adduit avec le triglyme, comme dans le cas du strontium), soit à l'ancienneté de celui-ci. Dans le cadre de la présente étude, le baryum a été retenu comme non intéressant car impossible à incorporer dans les mêmes conditions que les autres dopants, et ce chapitre va donc se concentrer sur les résultats du dopage au calcium. Le déroulement sera similaire au cas du strontium, en évoquant successivement la teneur en calcium, la morphologie, la composition des phases, puis les propriétés électriques et optiques.



### V.1) Teneur en calcium : Comparaison entre les teneurs dans le film et dans la solution précurseur.

La Figure V.1 montre l'évolution du taux de calcium dans le film en fonction du taux de calcium dans la solution précurseur. De manière similaire au cas du strontium, la teneur en calcium dans le film est plus élevée dans la partie épaisse, surtout pour les hautes concentrations. Cette fois encore, les films contiennent une contamination au fluor qui semble suivre la teneur en calcium et pouvant atteindre 6,5% de fluor.

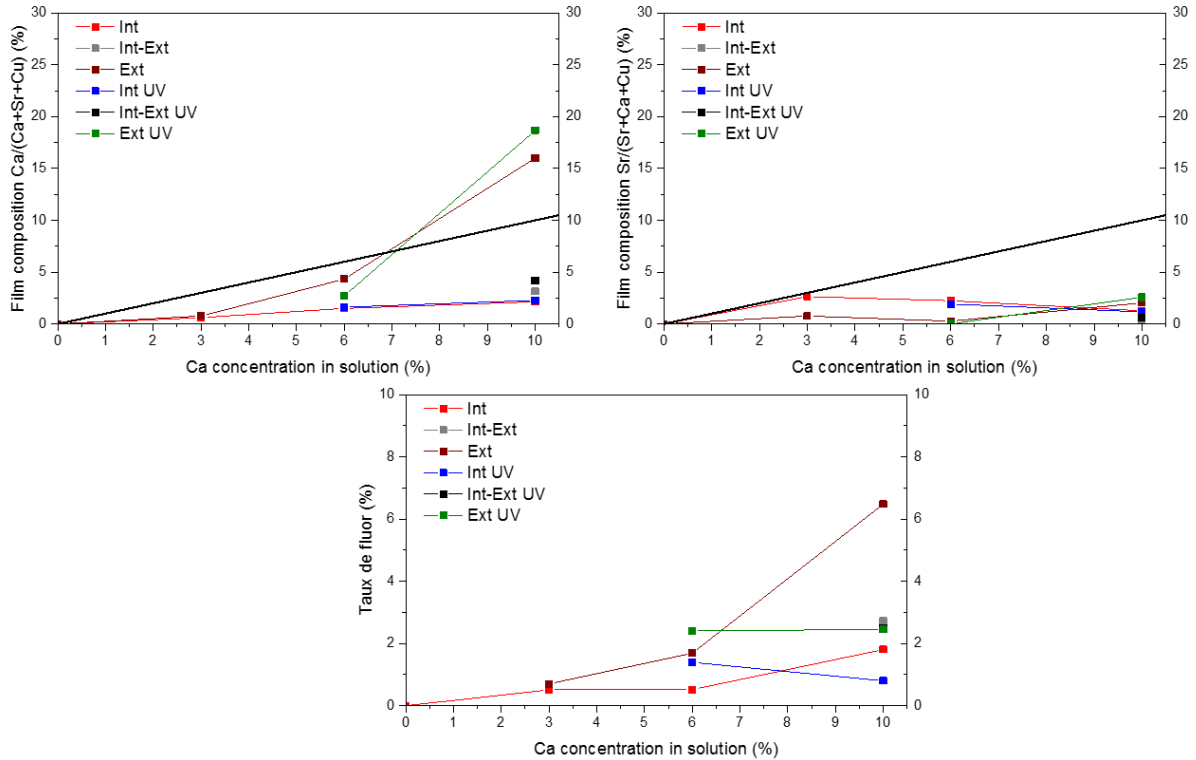


Figure V.1 : Evolution des teneurs en calcium, strontium et fluor mesurées par WDS dans les films en fonction de la concentration de calcium dans la solution précurseur. Température de dépôt : 350°C.

Les couches contiennent également une contamination au strontium, qui elle semble indépendante de la concentration de calcium. Cette contamination n'est pas négligeable puisqu'elle peut atteindre des taux allant jusqu'à 2,6%. Or, nous avons établi au cours du **Chapitre IV** qu'à de telles concentrations de strontium, une chute de résistivité est déjà visible, bien que n'étant pas maximale. De ce fait, cette contamination au strontium peut avoir une influence sur les propriétés électriques des couches. L'interprétation des résultats à venir doit donc tenir compte de cette contamination.

### V.2) Evolution de la morphologie en fonction du taux de calcium

Les morphologies des couches, classées par valeur de concentration en calcium croissante, sont visibles en Figure V.2.

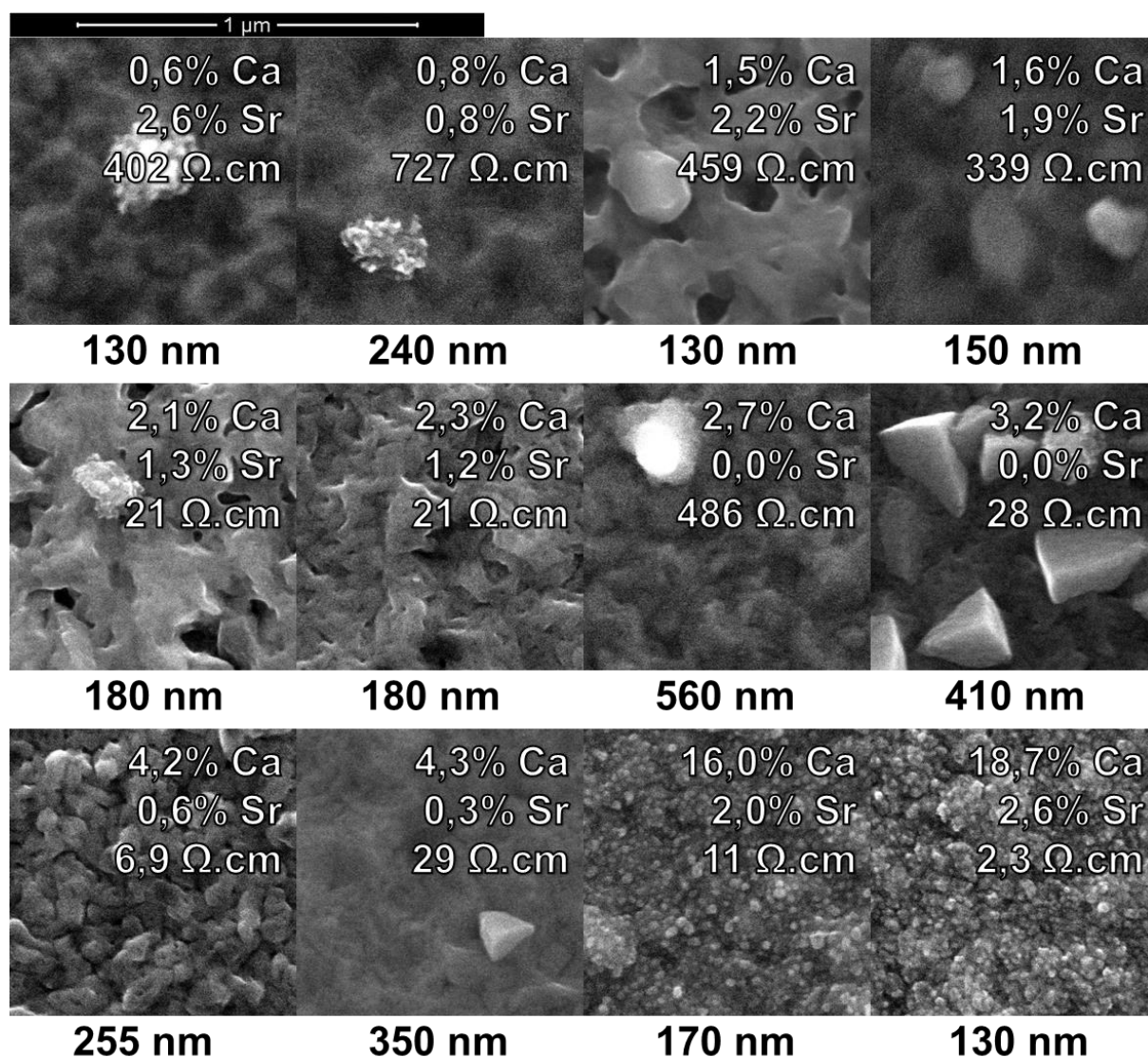


Figure V.2 : Images MEB et épaisseur des couches contenant du calcium. Les taux de strontium et de calcium, ainsi que les résistivités, sont indiqués pour chaque couche. Température de dépôt : 350°C. Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.

Nous avons également tenté d'ordonner les images MEB en fonction du taux de strontium, de la somme des taux de strontium et de la résistivité. D'un point de vue de la morphologie, il semble que le classement le plus pertinent parmi ceux-ci soit le classement par taux de calcium croissant. Le moins pertinent est le classement par taux de strontium croissant, aucune tendance n'étant observable dans ce classement. Pour les autres, des tendances sont observables mais certaines couches font office d'intrus, quel que soit le classement choisi. Ainsi, 4 couches font office d'intrus avec le classement par taux de Ca + Sr croissant, 3 par classement par résistivité, et 2 par classement par taux de calcium croissant (celles contenant 2,7 et 4,3% de calcium). Les tendances observées avec un tel classement sont les suivantes :

- Pour les concentrations très faibles (< 1%), nous retrouvons les morphologies lisses déjà observées au paragraphe IV.2.b) pour les très faibles dopages au strontium.
- Pour les concentrations assez faibles (de 1,5 à 2,3% de calcium), nous retrouvons les morphologies rugueuses observées avec le strontium.

- La couche contenant 2,7% de calcium fait office d'intruse, dans la mesure où sa morphologie tout comme sa résistivité sont similaires à celles obtenues pour des couches pas ou très peu dopées.
- À 3,2% et 4,2 de calcium, des grains sont présents. Ils sont anguleux mais ne recouvrent pas l'ensemble de la couche pour 3,2% de strontium, et mal définis bien que recouvrant l'ensemble de la couche à 4,2%. Avec le dopage au strontium, il avait été observé un passage d'une morphologie rugueuse à une morphologie granuleuse, avec pour quelques échantillons des formes intermédiaires similaires à celles précédemment décrites (grains mal définis ou ne recouvrant pas l'ensemble de la couche). Ces couches rappellent ce cas de figure, mais en l'absence de morphologie granulaire dans cette série, il est difficile de conclure quant au fait qu'il s'agit réellement d'une morphologie de transition.
- La couche à 4,3% est la seconde intruse, affichant une morphologie unique, lisse avec de rares particules angulaires. Il est possible que la contamination au strontium induise une modification de la morphologie et soit en partie responsable des ambiguïtés constatées. Toutefois quel que soit le classement des couches choisi, cette couche fait toujours office d'intruse.
- Pour les concentrations élevées ( $> 16\%$ ), nous retrouvons la morphologie "granulaire éclatée" observée pour les teneurs en strontium supérieures à 30%.

La morphologie granulaire n'a jamais été observée pour le dopage au calcium, la morphologie rugueuse étant directement suivie de la morphologie lisse avec particules. Cela ne signifie toutefois pas qu'il est impossible d'observer la morphologie granulaire avec le dopage au calcium : en effet, dans cette série, aucun échantillon n'a de teneur en calcium comprise entre 4,3 et 16,0%, il est donc envisageable que des couches avec des concentrations intermédiaires auraient cette morphologie granulaire.

Un point positif est que nous disposons de deux couches ne contenant pas de strontium, il s'agit des couches contenant 2,7 et 3,2% de calcium, ayant respectivement une résistivité de 486  $\Omega\cdot\text{cm}$  et 28  $\Omega\cdot\text{cm}$ . D'une part, la couche la plus dopée est la moins résistive. D'autre part, ces résistivités sont inférieures aux résistivités des couches non dopées qui sont de l'ordre de  $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ . **Ceci met en évidence l'effet du calcium**, en étant certain que les résultats ne sont pas faussés par une contamination par le strontium.

La *Figure V.3* montre les images TEM de couches obtenues à faible et forte concentration de calcium. La couche à faible concentration est intermédiaire entre une couche lisse non dopée et une couche rugueuse : l'épaisseur de la couche est variable mais pas de manière aussi drastique que dans le cas de la couche rugueuse observée en MET pour le strontium (*Figure IV.18*). Toutefois, étant données les morphologies observées en MEB, il est attendu que la rugosité soit plus importante pour les couches plus concentrées. À haute teneur (18,7%) en calcium, nous observons une couche compacte et régulière, mais avec la particularité de présenter des **espaces vides à l'interface couche-substrat**, ce qui n'a pas été observé pour le strontium. La raison de la présence de cet espace vide n'est pas connue. Une possibilité serait que la couche n'est pas totalement adhérente au substrat. Une autre hypothèse serait qu'une phase autre que  $\text{Ca-Cu}_2\text{O}$  était présente là où se situent les trous, et aurait été éliminée d'une manière ou d'une autre lors de la préparation de l'échantillon pour observation au TEM. Pour savoir si ces trous ont pu apparaître lors de la préparation de l'échantillon pour observation au TEM, nous avons également observé cet échantillon au MEB en tranche. Nous avons également observé l'échantillon contenant 16,0% de calcium, car il a été préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon contenant 18,7% de calcium, la seule différence étant que l'assistance UV était active pour l'échantillon contenant

18,7% de calcium. Ces deux échantillons correspondent aux parties externes de leurs dépôts respectifs. L'image MEB à 18,7% en *Figure V.4.b* ressemble à l'image MET en *Figure V.3.b*. En particulier, les trous y sont visibles également. L'image MEB à 16,0% présentée en *Figure V.4.a* montre qu'à l'inverse, il n'y a pas de trou dans cette couche.

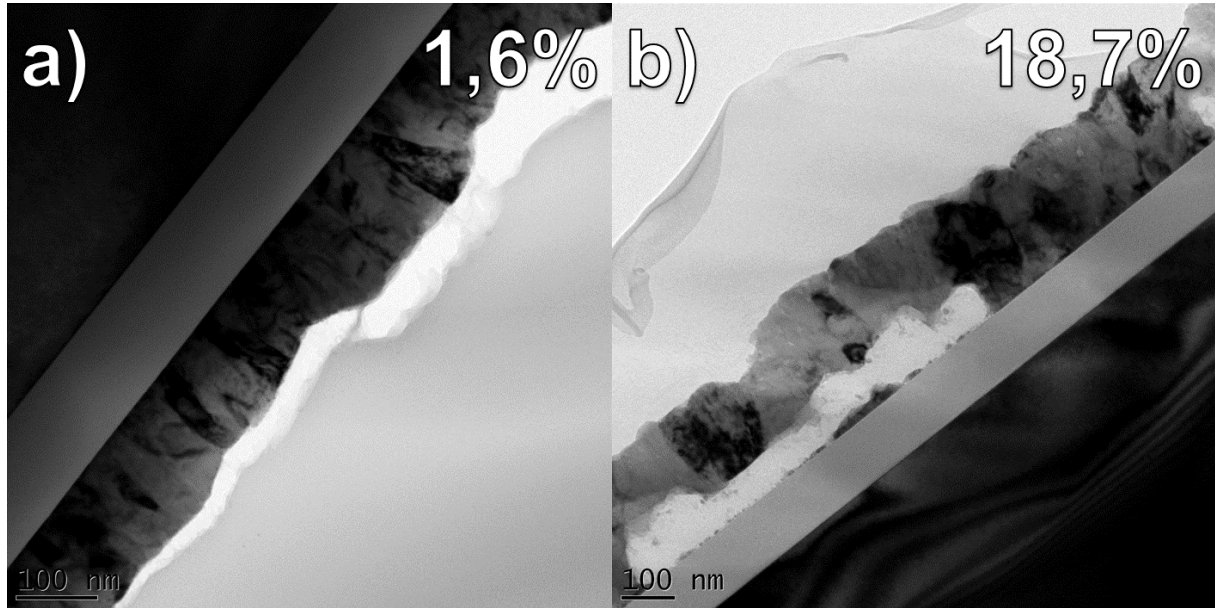


Figure V.3 : Images TEM obtenues pour une couche faiblement dopée (a) et fortement dopée (b) au calcium. Température de dépôt : 350°C. Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.

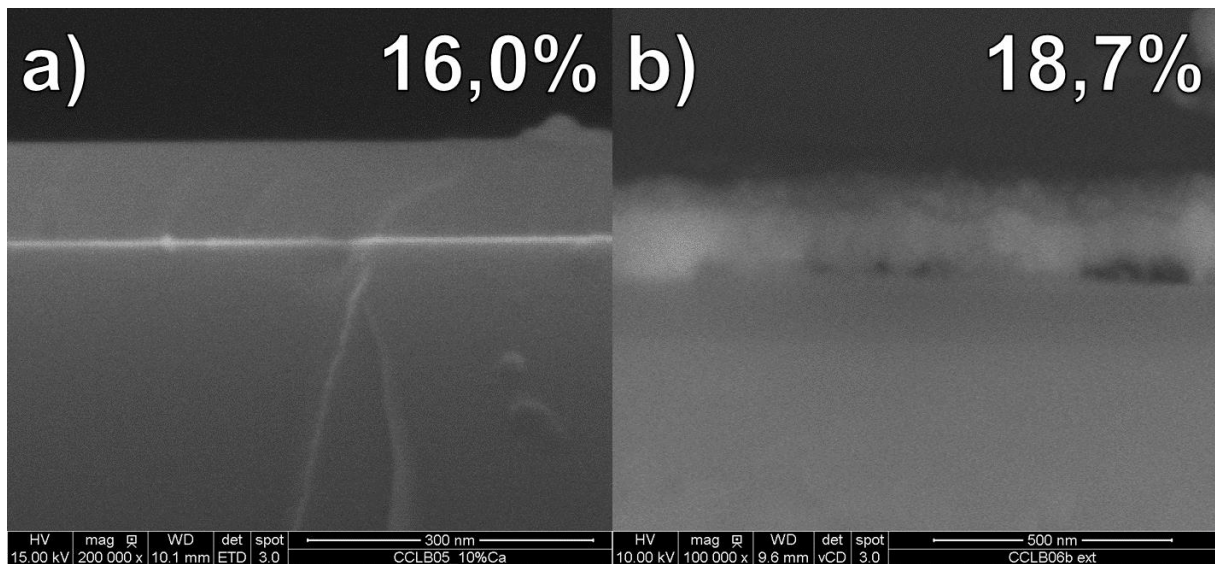


Figure V.4 : Image MEB en vue transverse pour les couches contenant (a) 16,0% de calcium et (b) 18,7% de calcium. Température de dépôt : 350°C. Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.

Nous pouvons constater que **les espaces vides présents dans la couche contenant 18,7% de calcium sont absents dans la couche contenant 16,0% de calcium**. La seule différence entre ces deux couches étant l'assistance UV, l'apparition des trous pourrait être liée à cette dernière. Cela signifierait que l'assistance UV détruit une phase parasite, laissant des espaces vides dans la zone où se trouvait cette phase. D'un côté, le fait que l'assistance UV détruit une phase parasite est positif. D'un autre côté, l'apparition de tels espaces vides est un point négatif puisque nous souhaitons obtenir des couches

adhérant parfaitement au substrat. La possibilité d'observer ces trous est donc un inconvénient du calcium par rapport au strontium, pour lequel ils n'ont jamais été observés.

### V.3) Composition des couches

Les *Figure V.5*, *Figure V.6* et *Figure V.7* montrent respectivement les diagrammes de diffraction X, les spectres FTIR et les spectres Raman pour certains échantillons de la série.

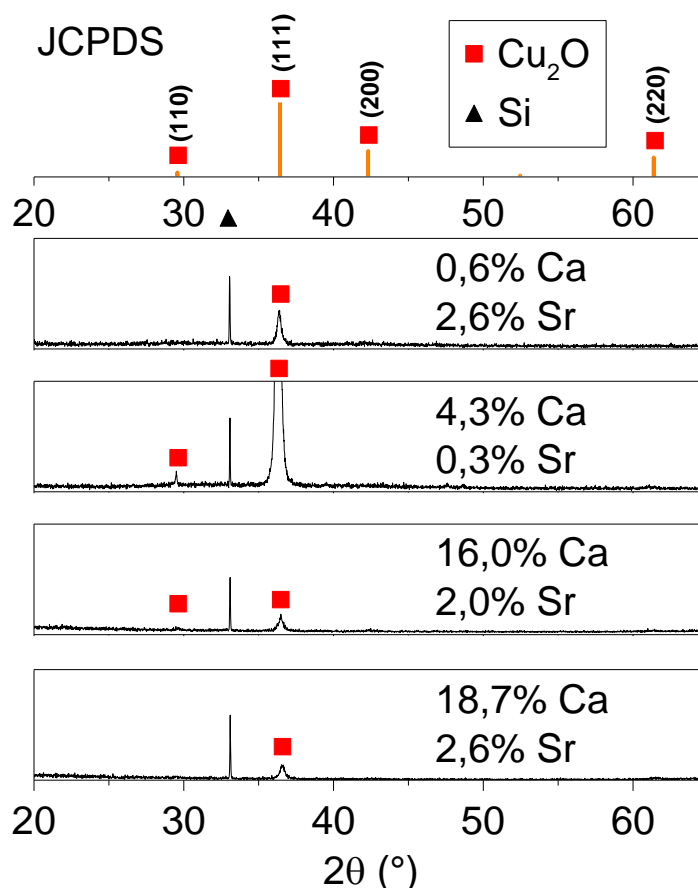


Figure V.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de différents échantillons dopés au calcium.  
Température de dépôt : 350°C. Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.

Seule la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  est observée en diffraction des rayons X et en spectroscopie Raman (*Figure V.5* et *Figure V.7*). Toutefois, pour les fortes concentrations de calcium, l'intensité des pics de DRX devient très faible, alors que les spectres Raman et FTIR (*Figure V.6* et *Figure V.7*) montrent que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est toujours présent. Une explication serait que le calcium est alors présent en quantité trop importante, et ne peut plus s'incorporer dans le réseau de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sans le détruire. Cette destruction du réseau de  $\text{Cu}_2\text{O}$  diminue la cristallinité des couches, d'où une réduction significative de l'intensité des pics DRX.

Il n'a pas été constaté de différence entre les couches contenant 16,0 et 18,7% de calcium (sans et avec espaces vides) avec ces trois techniques. Il est donc difficile de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse que les espaces vides sont présents en raison de l'élimination d'une phase par l'assistance UV.

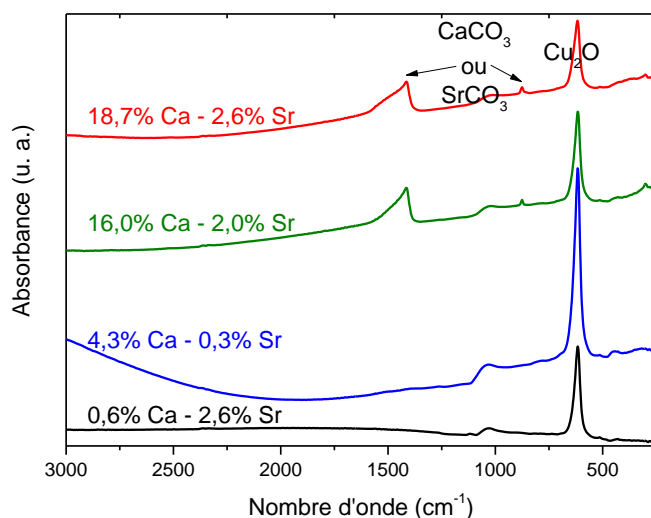


Figure V.6 : Spectres FTIR de différents échantillons dopés au calcium.  
Température de dépôt : 350°C. Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.

Les spectres FTIR mettent en évidence la présence d'une phase carbonate ( $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SrCO}_3$ ) lorsque la concentration en calcium est élevée. Par rapport à la présence ou non de trous constatés dans les Figure V.3 et Figure V.4, il n'est donc pas possible de conclure quant à l'implication de la phase carbonate dans leur présence ou non. Une première hypothèse était que ces trous étaient à l'origine la phase carbonate qui aurait été détruite par les UV. Toutefois, les spectres FTIR des deux couches sont pratiquement identiques alors que l'une contient des trous, et l'autre non, ce qui signifie que présence de trous ou non, la quantité de carbonate dans la couche varie peu.

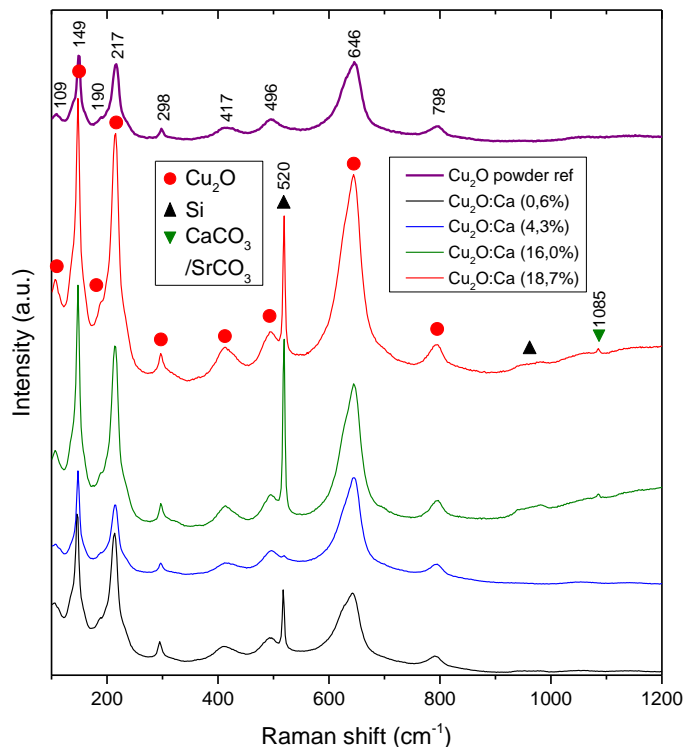
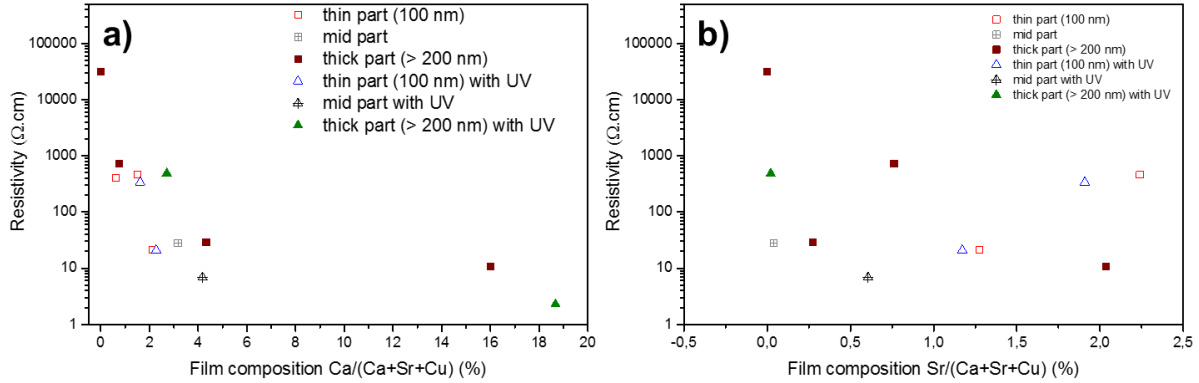


Figure V.7 : Spectres Raman de différents échantillons dopés au calcium. Température de dépôt : 350°C. Pression : 15 Torr.  
Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.



## V.4) Propriétés électriques et optiques

La *Figure V.8* montre l'évolution de la résistivité des couches en fonction de la teneur en calcium et de la teneur en strontium.



*Figure V.8 : Résistivité des échantillons dopés au calcium, en fonction de la teneur en calcium (a) et de la teneur en strontium (b). Température de dépôt : 350°C. Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.*

Si nous observons l'évolution en fonction de la teneur en calcium (*Figure V.8.a*), les tendances rappellent celles observées avec le strontium, à savoir que la résistivité tend à diminuer avec le dopage au calcium, jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 10  $\Omega\cdot\text{cm}$  (minimum de 2,3  $\Omega\cdot\text{cm}$  pour la couche la plus dopée).

En revanche, si nous observons l'évolution en fonction de la teneur en strontium (*Figure V.8.b*), il n'y a pas de réelle tendance, l'évolution de la résistivité semblant anarchique et désordonnée.

Nous pouvons en conclure que c'est ici la teneur en calcium qui est prépondérante. Il est possible que le strontium influe sur les résultats mais, étant donnée l'allure de ces deux courbes, il est clair que le calcium joue un rôle prépondérant. Des valeurs de résistivités de l'ordre de 10  $\Omega\cdot\text{cm}$  n'ont jamais été atteintes pour des taux de strontium de 2,5% et ne peuvent donc s'expliquer que par le rôle dopant du calcium. Par ailleurs, la présence de deux couches sans strontium parmi lesquelles la moins dopée est la plus résistive (couches contenant 2,7 et 3,2% de calcium, ayant respectivement une résistivité de 486  $\Omega\cdot\text{cm}$  et 28  $\Omega\cdot\text{cm}$ ), conforte le rôle dopant du calcium. Les ordres de grandeur des résistivités, à taux de dopage équivalents, sont similaires par rapport aux résultats obtenus avec le strontium. S'il est donc certain que le calcium joue un rôle en tant que dopant, il n'est toutefois pas possible de déterminer lequel est le plus efficace par rapport à la résistivité.

La *Figure V.9* montre l'évolution de la transmittance moyenne entre 500 et 1000 nm en fonction du taux de calcium. Comme dans le cas du dopage au strontium, nous ne constatons que peu d'évolution significative de la transmittance moyenne, celle-ci restant dans l'intervalle 50-70 peu importe la teneur en calcium. Toutefois, une légère tendance à la chute de transmittance est observée lorsque la teneur en calcium augmente, sauf pour la partie externe en présence d'UV.

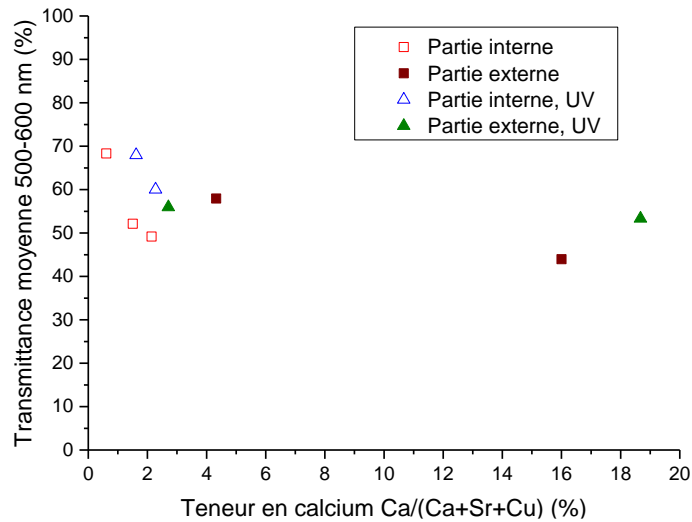


Figure V.9 : Evolution de la transmittance moyenne entre 500 et 1000 nm des échantillons de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopés au calcium en fonction de la teneur en calcium. Température de dépôt :  $350^\circ\text{C}$ . Pression : 15 Torr. Pression partielle d'oxygène : 9,15 Torr.

Tout comme le strontium, le calcium agit principalement au niveau de la résistivité, et son influence sur les propriétés optiques est peu marquée.

## Conclusion

Le dopage au calcium s'est avéré donner des résultats mitigés. Tout comme le strontium, le calcium permet de diminuer la résistivité des couches de manière significative, jusqu'à des résistivités de l'ordre de  $10 \Omega\cdot\text{cm}$ , en ayant un impact limité sur les propriétés optiques. Les ordres de grandeurs impliqués sont les mêmes que dans le cas du dopage au strontium.

Toutefois, la présence d'une contamination au strontium pouvant atteindre des taux de 2,7% rend difficile l'interprétation avec précision de ces résultats, bien qu'il soit certain que le taux de calcium était le principal paramètre influençant les résultats de cette série. Pour cette raison, ces résultats ne permettent pas de déterminer lequel des deux dopants est le plus efficace.

Cependant, le dopage au calcium a également conduit à la présence d'espaces vides localisés à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  pour un fort dopage et sous assistance UV, dont l'origine et le mécanisme de formation n'ont pas encore été déterminés. Ceci est un point négatif qui n'avait pas été constaté avec le strontium. Concernant la stabilité des couches, le strontium semble donc un meilleur choix que le calcium.





Chapitre VI : Recuits thermiques  
des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## Chapitre VI : Recuits thermiques des couches de Cu<sub>2</sub>O

<b>VI.1) Recuits dans des fours classiques. ....</b>	<b>199</b>
<b>VI.2) Recuits thermiques avec mesures de résistance in situ .....</b>	<b>201</b>
VI.1.a) Ajustement des conditions de recuit .....	201
VI.1.b) Recuits des couches dopées au strontium.....	203
<b>Conclusion.....</b>	<b>205</b>

Ce dernier chapitre aborde les essais d'amélioration des valeurs de résistivité en réalisant des recuits thermiques des couches de Cu<sub>2</sub>O, dopées ou non. Les recuits thermiques sont utilisés fréquemment dans la littérature pour améliorer les propriétés de transport dans les oxydes transparents conducteurs. En particulier les recuits à basse température ont montré un effet bénéfique[202,203].

Les recuits des couches de Cu<sub>2</sub>O, dopées ou non, doivent être réalisés dans des conditions, en particulier de température et d'atmosphère, pour lesquelles la phase Cu<sub>2</sub>O est stable. Dans ce chapitre, nous présentons l'optimisation de la température et de temps de recuit sur des couches non dopées, et l'application de ces profils thermiques aux couches de Cu<sub>2</sub>O dopé au strontium.

### VI.1) Recuits dans des fours classiques.

Les couches minces de Cu<sub>2</sub>O obtenues dans la série 2 du Chapitre III en utilisant le Cu(TFacac)<sub>2</sub> comme précurseur ont été caractérisées par des mesures de résistance carrée par la technique de 4 pointes, qui permettent de calculer la résistivité si les épaisseurs sont connues. La *Figure VI.1* présente les résistivités de ces couches en fonction de la température de dépôt. Il apparaît que toutes les résistivités sont comprises entre 10<sup>3</sup> et 10<sup>5</sup> Ω.cm, ce qui est très élevé pour les applications envisagées. Ces valeurs sont certes conformes à la littérature par rapport au Cu<sub>2</sub>O obtenu par voie chimique, mais sont supérieures aux meilleures valeurs de la littérature qui sont de l'ordre de 10<sup>1</sup> Ω.cm (cf. section I.2)).

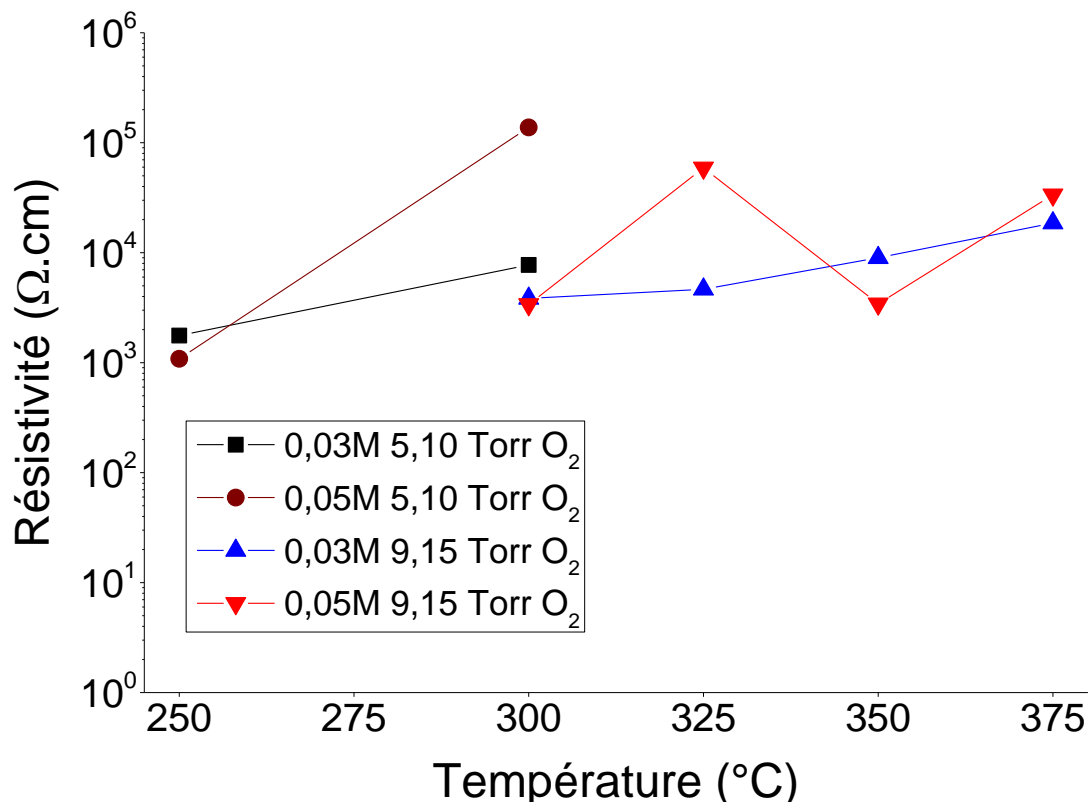


Figure VI.1 : Résistivités de couches de Cu<sub>2</sub>O non dopées obtenues dans différentes conditions (Série n°2) à partir du Cu(TFacac)<sub>2</sub>. Pression totale 15 Torr.

Aussi, afin d'améliorer les propriétés électriques des couches, un traitement thermique post-dépôt semble nécessaire. D'après Fortunato et al[22,66], partant de couches de Cu<sub>2</sub>O déposées par pulvérisation cathodique par magnétron, des recuits thermiques sous air à 200°C pendant 10 heures

permettent d'augmenter la taille des cristallites et la mobilité des charges, se traduisant par une baisse de la résistivité. Bien que la méthode d'élaboration soit ici très différente, il n'est pas exclu que des recuits puissent également être bénéfiques. Aussi quelques couches contenant uniquement du Cu<sub>2</sub>O ont été sélectionnées et recuites à 200°C sous air dans un four classique (décrit en paragraphe II.2.a)) avec des mesures de résistance carrée ex-situ. Pour ce faire, la résistivité a été mesurée une première fois avant recuit, puis après certaines durées de recuit spécifiques. Pour chaque mesure de résistance carrée, le recuit a été interrompu, l'échantillon laissé à refroidir, la résistivité mesurée, puis le recuit relancé. Les durées de recuit considérées sont 1 heure, 2 heures et 5 heures. L'évolution de la résistivité en fonction de la durée de recuit a été suivie et représenté dans la *Figure VI.2*.

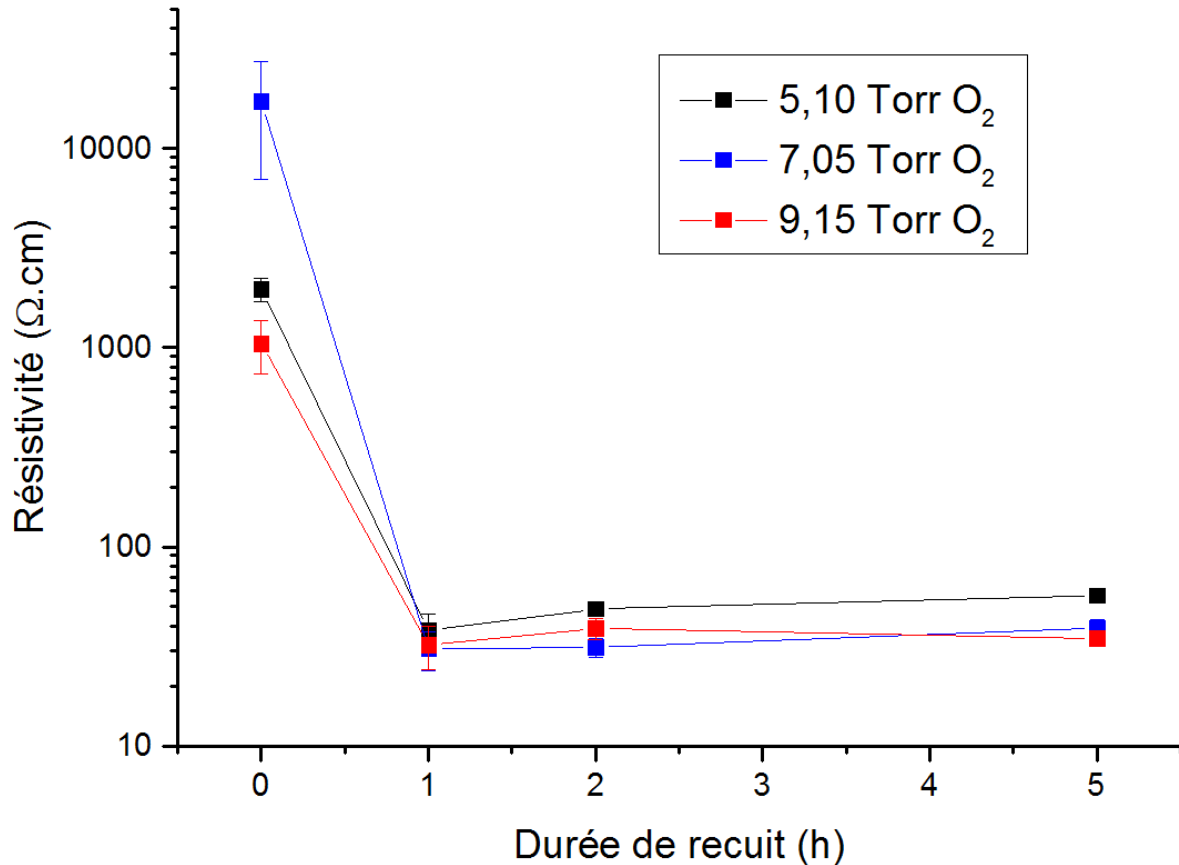


Figure VI.2 : Résistivité de diverses couches obtenues avec le Cu(TFacc)<sub>2</sub>, après différentes durées de recuit. Concentration de précurseur : 0.02M. Température : 200°C. Pression totale 15 Torr.

Après une heure de recuit à 200°C, une forte chute de résistivité est constatée pour les trois échantillons étudiés, les résistivités initialement supérieures à 10<sup>3</sup> voire 10<sup>4</sup> Ω.cm chutant à environ 30±10 Ω.cm, c'est-à-dire dans l'intervalle des valeurs optimales de la littérature qui est de 10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup> Ω.cm. En revanche, au-delà d'une heure de recuit, la résistivité remonte progressivement, ce qui est plutôt inattendu.

Les techniques de caractérisation MEB et DRX réalisées avant et après recuit n'ont révélé aucune différence de morphologie ni de structure cristallographique. Ces résultats montrent que la gamme de température utilisée correspond au domaine de stabilité de Cu<sub>2</sub>O en atmosphère riche en oxygène. Concernant la remontée de résistivité au-delà d'une heure de recuit, il est possible qu'elle soit induite par l'interruption des recuits, et qu'elle ne soit en réalité pas représentative.

Aussi la conclusion est que les recuits thermiques permettent effectivement d'atteindre des valeurs de résistivité conformes à celles de la littérature, cependant pour une étude plus précise de l'évolution de la résistivité en fonction du temps, un équipement plus adapté est nécessaire. De ce fait, les recuits sur les

échantillons dopés strontium ont été effectués avec un équipement spécifique permettant de suivre la résistance tout au long du recuit.

## VI.2) Recuits thermiques avec mesures de résistance in situ

Les échantillons ont été recuits dans l'équipement décrit en paragraphe **II.2.b)** qui permet le suivi in situ de la résistance. Ce suivi in-situ permet de mieux rendre compte de l'évolution de la résistance des couches au cours du temps, et donc de mieux ajuster la température de recuit.

### VI.1.a) Ajustement des conditions de recuit

Avant de procéder au recuit des échantillons dopés, quelques tests ont été effectués sur des échantillons de  $\text{Cu}_2\text{O}$  non dopés afin de déterminer les conditions de recuit optimales. Notre système de mesure travail à l'air, donc les conditions à déterminer sont la température de recuit et la durée. Les résultats sont présentés dans la *Figure VI.3* pour trois traitements différents. Les courbes représentent la variation de la résistance au cours du temps, mesurée en utilisant 2 pointes. La température qui est aussi représentée, augmente très rapidement dans les premiers instants et est maintenue constante pendant des durées entre 8 et 10 heures. Il faut signaler que l'échelle de résistance n'est pas toujours la même, et que les mesures de résistance données par cette technique dépendent de la distance entre les pointes posées sur l'échantillon, qui n'est pas reproductible entre deux traitements. Néanmoins, ce qui nous intéresse est l'évolution relative de la résistance. Pour comparer les résistances des couches entre elles, nous nous basons sur les valeurs de résistance carrée mesurées en 4 pointes faites avant et après recuit. Nous nous intéressons au rapport entre la résistance initiale (avant recuit) et la résistance finale (après recuit), nommée gain dans la *Figure VI.3*. Plus le gain est élevé, plus la résistance carrée a diminué par rapport à la valeur initiale au cours du recuit. Le même comportement peut être assumé pour la résistivité en supposant qu'il n'y a pas de fortes variations d'épaisseur, ce qui semble être le cas d'après les couleurs d'interférence observé sur les échantillons avant et après recuit.

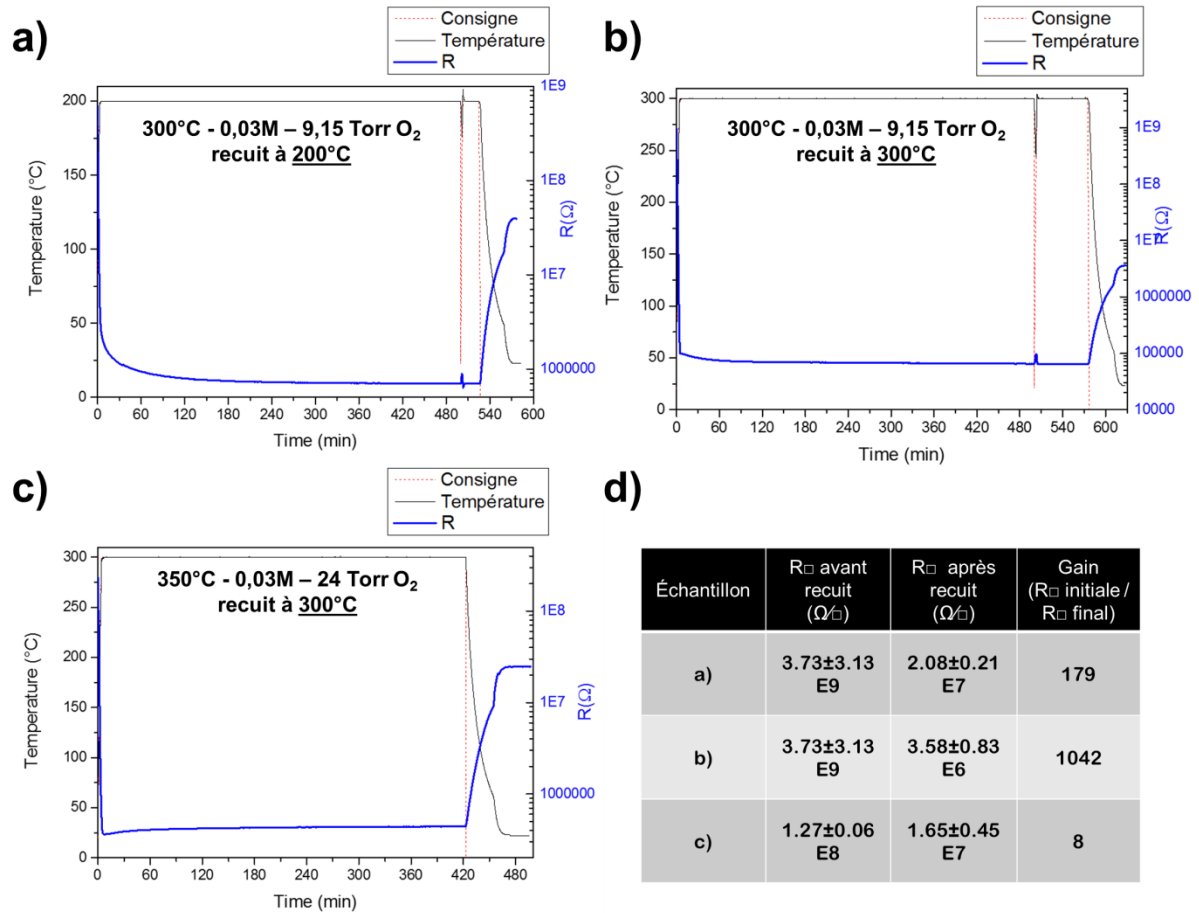


Figure VI.3 : Evolution de la température et de la résistance de l'échantillon au cours du temps. Les courbes mesurées sur l'échantillon de Cu<sub>2</sub>O non dopé n°1, obtenu à 300°C, 0,03M de Cu(TFacac)<sub>2</sub> et 9,15 Torr d'oxygène, correspondent à un recuit à 200°C (a) et 300°C (b). Les courbes mesurées sur l'échantillon de Cu<sub>2</sub>O non dopé n°2, obtenu à 350, 0,03M de Cu(TFacac)<sub>2</sub> et 24 torr d'oxygène et recuit à 300°C (c). Tableau récapitulatif des résistances avant et après recuit ainsi que le rapport entre les deux (gains) pour chacun de ces recuits (d).

Ces tests ont été effectués sur deux couches différentes, l'échantillon n°1 a été obtenu à 300°C dans les conditions standards pour le Cu(TFacac)<sub>2</sub> définies dans la série 2 (section III.3)) et l'échantillon n°2 a été obtenu à 350°C avec une pression partielle d'oxygène plus importante. L'échantillon n°1 a été divisé en deux et les deux parties ainsi obtenues ont été recuites à des températures différentes : 200°C et 300°C. L'échantillon n°2 a été recuit à 300°C. L'analyse de ces courbes fait tout d'abord ressortir un comportement général pour la variation de la résistance en fonction de la température : durant les premières minutes de recuit, alors que la température monte, la résistance diminue. Par la suite, la résistance continue d'évoluer lentement, et met plusieurs heures à se stabiliser. Lorsque le recuit est terminé, et que la température redescend, la résistance remonte. Toutefois, une fois la température ambiante atteinte, la résistance ne remonte pas à la valeur initiale mais reste à une valeur inférieure, signe que le recuit a effectivement permis de la réduire.

Pour l'échantillon n°1, la résistance diminue lors du recuit à 200°C avec un gain important de 179. La résistance diminue pendant la durée totale du recuit. Le gain à 300°C est de 1042. Pour cette raison, nous considérons que 300°C était une meilleure température de recuit que 200°C. Cette température correspond dans ce cas à la température de dépôt de la couche de Cu<sub>2</sub>O.

L'échantillon n°2 affiche un comportement différent : une fois la température minimale atteinte, la résistance remonte très lentement, cependant la résistance finale reste inférieure à la résistance initiale. Le gain est toutefois beaucoup plus faible, uniquement d'un facteur de 8.

L'effet du recuit et l'évolution de la résistivité au cours de celui-ci dépend donc des propriétés initiales de la couche. La durée optimale de recuit peut aussi varier d'une couche à l'autre, rendant difficile le choix d'une valeur unique. Nous avons choisi une durée de **2 heures** qui semble un compromis entre les deux tendances observées : pour les recuits sur l'échantillon n°1, la résistance est très proche de sa valeur minimale après cette durée, et pour le recuit (c), la remontée de résistivité à ce temps de recuit n'a pas encore augmenté de façon significative.

En résumé, les conditions de recuits retenues et qui ont été appliquées aux échantillons dopés sont une température de **300°C** et une durée de **2 heures**.

Nous souhaitons utiliser les mêmes conditions de recuit (même température et même durée) pour l'ensemble de la série.

### VI.1.b) Recuits des couches dopées au strontium

Les couches dopées au strontium ont des résistivités pouvant descendre jusqu'à environ 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  pour des gammes de teneur en strontium allant de 5 à 15%, et cela sans aucun traitement. Un dopage plus important conduit à la dégradation de la résistivité. Pour atteindre des valeurs encore plus basses sans changement drastique des conditions de dépôt, le recuit semble être la voie la plus raisonnable.

Les couches obtenues pour 0, 1, 2, 4, 6 et 8% (atomique) de strontium dans la solution ont toutes été recuites à 300°C, sous air, pendant 2 heures, c'est-à-dire les conditions précédemment établies au paragraphe **VI.1.a)**. La *Figure VI.4* présente les morphologies avant et après recuits pour différentes teneurs en strontium. Peu d'évolution est observée, mis à part que pour les basses concentrations, pour lesquelles les petites particules éclatent lors du recuit.

Par ailleurs, il n'a pas été constaté d'évolution notable de la composition des phases. En particulier, la phase carbonate n'est pas détruite au cours des recuits puisque son intensité ne change pas à l'issue de ceux-ci (*Figure VI.5*).

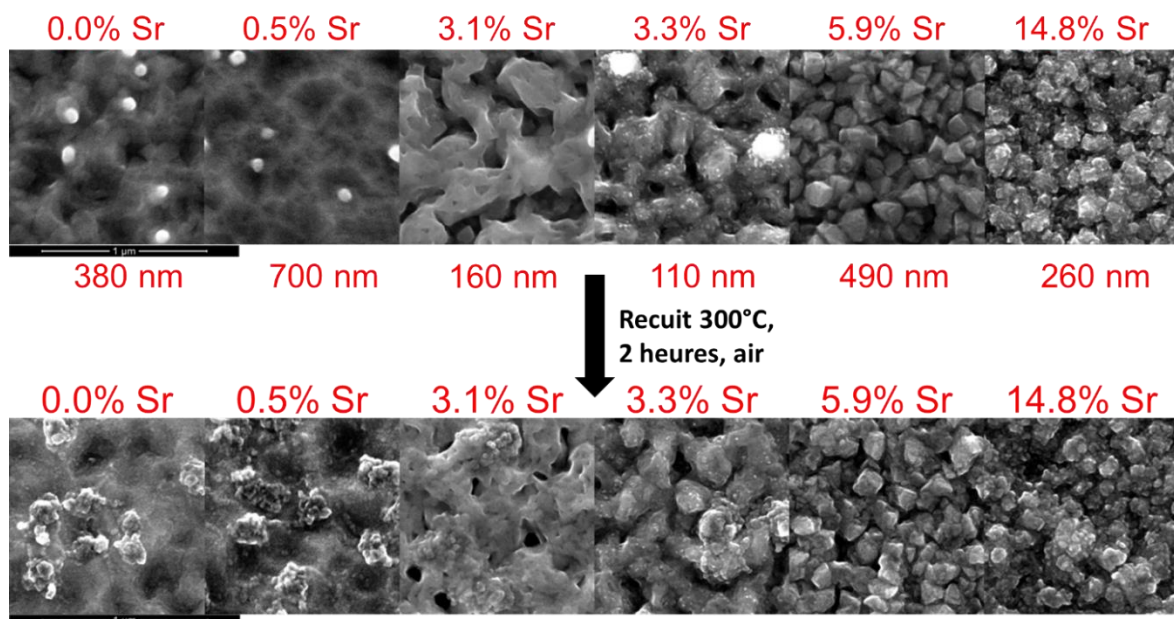


Figure VI.4 : Evolution de la morphologie, avant et après recuit



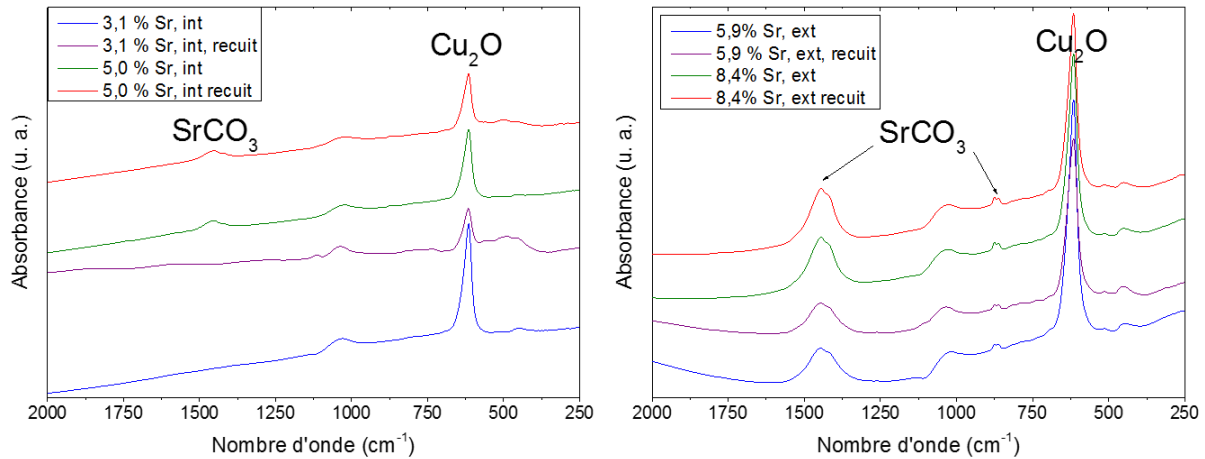


Figure VI.5 : Comparaison de spectres FTIR de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopées strontium, avant et après recuit.

Ainsi, les recuits n'exercent pas d'influence majeure sur la morphologie des couches ou leur composition. À ce stade, nous pourrions donc nous attendre à ce qu'il n'y ait pas non plus de différence sur les propriétés fonctionnelles des couches. Cependant, les mesures de résistance montrent qu'une diminution de résistivité se produit lors du recuit (Figure VI.6). En effet, pour l'ensemble des couches, la résistivité est plus faible après recuit. Même si les meilleures couches avant recuit restent les meilleures couches après recuit, la diminution de résistivité est plus ou moins marquée suivant la résistivité initiale de la couche. Ainsi, si les recuits permettent aux couches les plus résistives de gagner 3 ordres de grandeur, les couches les moins résistives gagnent seulement 1 ordre de grandeur, ce qui reste intéressant. En effet, ce gain d'un ordre de grandeur permet de descendre en-dessous de  $10 \, \Omega \cdot \text{cm}$  et donc de descendre à  $1 \, \Omega \cdot \text{cm}$ .

Les mesures d'effet Hall suggèrent que c'est la densité de porteur qui augmente, atteignant  $10^{18} \, \text{cm}^{-3}$ , alors que la mobilité des charges reste constante (quelques  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ce résultat est surprenant, car l'effet attendu était plutôt l'inverse, à savoir que la densité de porteur était supposée dépendre notamment de la concentration de dopant, et la mobilité supposée dépendre de la taille des grains qui aurait dû augmenter lors du recuit.

Il faut aussi signaler que, concernant les propriétés optiques, aucune évolution du gap optique ou de la transmittance au cours des recuits n'a été constatée.

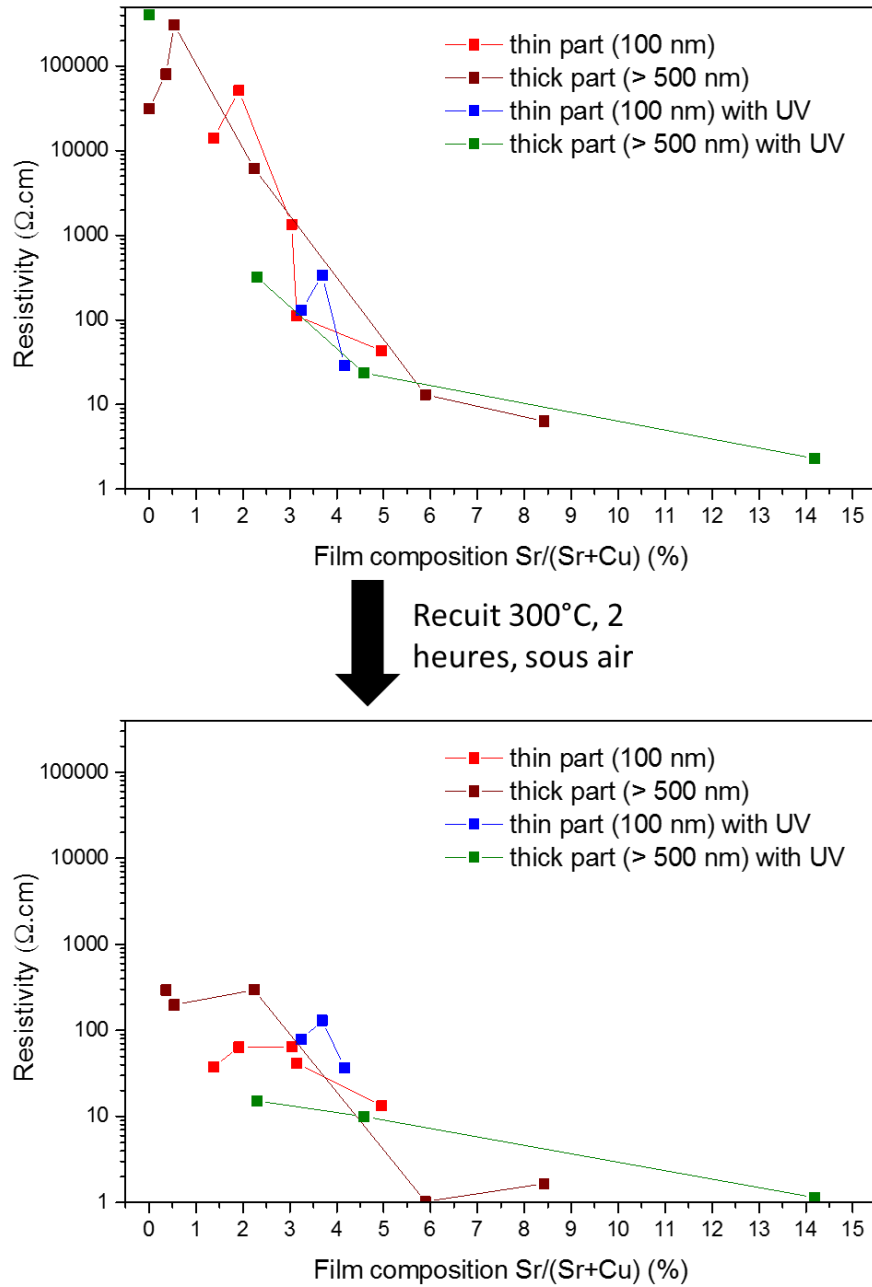


Figure VI.6 : Evolution de la résistivité, avant et après recuit

## Conclusion

La réalisation des recuits thermiques à faible température et à l'air ont permis de diminuer la résistivité des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , qu'elles soient ou non dopées au strontium. Il a ainsi été possible d'atteindre les valeurs de résistivité comprises entre 10 et 100  $\Omega \cdot \text{cm}$ , conformes à la littérature, pour les couches non dopées, et des valeurs descendant jusqu'à environ 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  pour les couches dopées, tout en conservant des transmittances moyennes entre 500 et 1000 nm de l'ordre de 60% qu'elles avaient avant recuit. Par ailleurs, les températures de recuit sélectionnées ne dépassent pas la température de dépôt, ce qui est relativement intéressant d'un point de vue énergétique et compatible avec l'un des objectifs de départ qui était de ne pas recourir à des températures excessives lors de l'élaboration des couches.

L'efficacité de ces recuits pourrait sans doute être améliorée en étudiant davantage les conditions optimales de recuit : les conditions de  $300^\circ\text{C}$  pendant 2 heures ont été établies à partir d'un faible nombre de mesures, et l'étude des conditions optimales de recuit gagnerait à être approfondie. Si la température est sans doute idéale (les températures inférieures sont supposées donner des résultats inférieurs, et des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$  pourraient conduire à l'oxydation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$ ), il serait plus intéressant d'ajuster la durée de recuit pour chaque dépôt. Il serait aussi intéressant de réaliser des mesures systématiques d'effet Hall pour établir quel est le paramètre qui permet de réduire la résistivité et quelle influence a le recuit sur la mobilité. Cette étude devrait être complétée par des techniques sensibles aux changements de composition chimique ou de taille de grain, telles que la XPS ou le MET.

## Conclusions et perspectives

## Conclusions et perspectives

Ces travaux de thèse avaient deux objectifs principaux : synthétiser des couches minces d'oxydes transparents conducteurs de type p par MOCVD sans avoir recours à des températures d'élaboration excessives d'une part, vérifier expérimentalement les calculs *ab initio* de M. Nolan[2] concernant les effets du dopage au strontium d'autre part.

Dans le but d'atteindre ces deux objectifs, nous avons tout d'abord établi les conditions optimales de dépôt de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  non dopées pures par MOCVD. Cela a mis en évidence le rôle primordial joué par le choix du substrat, puisque les couches sur silicium étaient systématiquement hétérogènes à l'échelle microscopique alors que les couches sur  $\text{Si/SiO}_2$  étaient homogènes. Par ailleurs, nous avons constaté que la phase cuivre métallique pouvait apparaître si la pression partielle d'oxygène est faible, la concentration de précurseur élevée et/ou la température élevée. Ce phénomène est lié à la chimie des précurseurs utilisés qui, en raison de la covalence de la liaison Cu-O, libèrent du cuivre métallique en se décomposant, qui doit par la suite être oxydé en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ce qui n'est possible que si le ratio  $[\text{O}]/[\text{Cu}]$  dans le réacteur est suffisamment élevé. Nous avons pu établir les conditions optimales de dépôt pour deux précurseurs de cuivre, le  $\text{Cu}(\text{TFacac})_2$  et le  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$ . Le  $\text{Cu}(\text{TMHD})_2$  peut donner des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pures à des températures plus élevées, ce qui est attribué à sa température de décomposition plus élevée qui devrait aboutir, à température de dépôt identique, à une décomposition et donc une libération de cuivre métallique plus lente.

Une fois les conditions optimales établies, et dans le cadre du premier objectif de cette thèse (synthèse de TCO type p sans recourir à des températures excessives), nous sommes parvenus à synthétiser des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopées au strontium affichant des résistivités de l'ordre de  $1 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$  et ayant une transmittance de l'ordre de 55% sur l'intervalle 500-1000 nm, le gap optique étant proche de 2,4 eV. De tels résultats sont comparables à des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues par magnétron pour ce qui est des propriétés électriques, et légèrement supérieures pour ce qui est des propriétés optiques. En particulier, Lu et al.[147] ont obtenu des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ayant une résistivité de  $1,76 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$  pour un gap optique de 2,01 eV.

Ces résultats sont intéressants dans la mesure où, au cours de l'élaboration, nous n'avons pas dépassé  $350^\circ\text{C}$ . Pour obtenir ces couches, le dépôt par MOCVD s'est effectué en chauffant le porte-substrat à  $350^\circ\text{C}$  au cours du dépôt par MOCVD (contre  $473^\circ\text{C}$  pour les dépôts par pulvérisation cathodique par magnétron mentionnés[147]), puis les couches ont été recuites sous air à  $300^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire à une température inférieure à la température de dépôt. En particulier, nous n'avons pas eu recours à des recuits à  $600^\circ\text{C}$  contrairement aux travaux de thèse d'Afzal Khan qui ont nécessité de telles températures pour obtenir des couches de  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ [1]. Comparé à ces travaux, nous avons obtenu des couches plus conductrices ( $1 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$  dans notre cas contre  $23 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$  pour les travaux d'Afzal Khan), mais moins transparentes (55% de transmittance sur l'intervalle 500-1000 nm dans notre cas contre 75% de transmittance à 550 pour les travaux d'Afzal Khan). Les propriétés optiques inférieures de nos couches peuvent être liées d'une part à l'épaisseur (200 nm dans notre cas contre 100 nm pour les travaux d'Afzal Khan), mais aussi et surtout au gap optique qui est de 2,4 eV dans notre cas contre 3,26 eV pour les couches de  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ .

Toujours dans le cadre de ce premier objectif de thèse, nous cherchions à éviter la formation de la phase carbonate, et ce dès le dépôt par MOCVD. Pour cela, nous avons eu recours à l'assistance UV au cours des dépôts. Il n'a toutefois pas été constaté d'impact significatif de l'assistance UV sur la présence ou non de phase carbonate.

Le second objectif de cette thèse était la vérification des calculs *ab initio* concernant les effets du dopage au strontium et au calcium[2]. Pour ces deux éléments, le résultat prévu était un élargissement de la bande interdite (supposé plus important pour le strontium) et éventuellement une légère baisse de la résistivité. Nous n'avons pas constaté d'augmentation du gap optique du  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En revanche, une forte chute de la résistivité a été constatée. Ainsi les couches non dopées présentent des résistivités de  $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$  ou plus, pouvant chuter jusqu'à environ  $10 \Omega\cdot\text{cm}$  en cas de dopage avec 5 à 15% de strontium. Les recuits thermiques permettent de faire chuter cette valeur jusqu'à  $1 \Omega\cdot\text{cm}$ .

Afin d'améliorer encore davantage les propriétés de ces couches, plusieurs voies pourraient être explorées. Tout d'abord, d'un point de vue technique, les couches obtenues sont très hétérogènes à l'échelle macroscopique. L'hétérogénéité est telle que la composition des couches peut varier suivant la zone considérée dans le dépôt. Par exemple, les taux de strontium ou de calcium ne sont pas les mêmes suivant que nous considérons la partie interne ou la partie externe de la couche. Une autre conséquence est la difficulté pour utiliser de telles couches dans des applications concrètes, qui nécessitent des couches homogènes, parfois sur des surfaces importantes. Des ajustements de l'équipement MOCVD sont donc nécessaires, en particulier au niveau de la douchette, afin d'obtenir des dépôts plus homogènes, que ce soit en épaisseur ou en composition.

Par ailleurs, les couches les plus performantes obtenues contiennent une contamination non négligeable au fluor et au carbonate de strontium. La contamination au fluor est difficile à éliminer. Il semblerait que la moindre trace de fluor dans le réacteur se retrouve dans le dépôt si le strontium est présent. Seul un nettoyage complet de l'ensemble des pièces du réacteur, impliquant un démontage de celui-ci, pourrait éliminer cette contamination. Concernant la phase carbonate, l'assistance UV avait été tentée pour l'éliminer, mais sans résultat. Il est possible que cette absence de résultat soit due en partie à un mauvais éclairage du substrat par la lampe UV. En effet, le substrat voit la lampe de face. Or, le diamètre de cette lampe n'est que de quelques centimètres, alors que sa longueur est de 20 cm. De ce fait, si le substrat voyait la lampe de profil, l'éclairage serait bien plus important, et les chances d'obtenir des résultats plus élevées. Nous avons rajouté un cône réfléchissant en aluminium dans la chambre de la lampe UV afin d'améliorer l'éclairage, mais cela n'a pas été suffisant. Une modification majeure du réacteur permettant au substrat de voir la lampe de profil pourrait peut-être aider.

D'un point de vue expérimental, il pourrait être intéressant d'explorer d'autres températures de dépôt, notamment  $337^\circ\text{C}$ , dans la continuité de l'objectif de diminuer la température de dépôt. Les températures autres que  $350^\circ\text{C}$  avaient conduits à l'apparition de pics de carbonate très intenses, mais les couches concernés contenaient des taux de strontium très élevés. Il n'est donc pas exclu que des résultats intéressants puissent être également obtenus à  $337^\circ\text{C}$  voire  $325^\circ\text{C}$ .

Dans l'optique d'éliminer cette phase carbonate, une possibilité serait de recourir à un hétéro-précurseur organométallique, c'est-à-dire une molécule contenant à la fois un atome de cuivre et un atome dopant (par exemple cuivre et strontium ou cuivre et calcium), liés entre eux. Ainsi, la liaison cuivre-dopant serait présente dès le départ et n'aurait pas besoin de se former au cours du dépôt. Cela pourrait réduire les risques de voir apparaître la phase carbonate et augmenter les chances d'obtenir un dopant effectivement incorporé dans le réseau de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et non présent dans une autre phase.

Enfin, au niveau des recuits thermiques, il est probable que la durée de ceux-ci puisse être fortement réduite, et l'étude de l'optimisation de la durée de recuit mériterait d'être approfondie. À la place d'une durée de recuit unique pour tous les échantillons, une durée adaptée à chacun d'entre eux, pouvant dans certains cas se limiter à quelques minutes, pourrait donner de meilleurs résultats. Par ailleurs, la raison pour laquelle les recuits permettent une amélioration est mal connue. Des techniques telles que la XPS ou la spectroscopie d'impédance pourrait peut-être fournir des informations à ce sujet.



## Annexes



## Annexe A : Protocole expérimental

Le réacteur n'avait jamais été utilisé avant ces travaux de thèse, la première tâche a donc été de rédiger un protocole expérimental pour établir la méthode de travail. Voici le protocole expérimental utilisé dans l'ensemble des dépôts.

### A) Mise en service de l'appareil et préparation pour le dépôt

Tout d'abord, vérifier que tous les flux gazeux et le chauffage sont bien à l'arrêt, et que l'ensemble des pièces chauffantes sont à température ambiante. Vérifier que le ballon du piège à froid est vide, propre et sec. Vérifier que la vanne de pompage est fermée et mettre la pompe en route.

Le tank destiné à contenir la solution précurseur doit être isolé pour pouvoir être rempli, les différentes vannes qui l'entourent doivent donc être fermées.

Ouvrir l'arrivée générale d'argon (V1 sur la *Figure A.1*). Mettre en route le panneau de contrôle principal (Interrupteur A sur la *Figure A.1*) et l'évaporateur.



Figure A.1 : Photographie du panneau de contrôle principal

Si ce n'est pas déjà fait, mettre en place le substrat. Pour cela, vérifier que le réacteur n'est pas sous vide (s'il est sous vide, envoyer de l'argon jusqu'à ce qu'il atteigne la pression atmosphérique) avant de l'ouvrir. Une fois le substrat mis en place, fermer le réacteur et démarrer le pompage. Les vannes de pompage (manuelle et papillon) doivent être légèrement ouvertes aux premiers instants pour éviter un pompage trop violent, et au maximum en fin de pompage. Activer l'arrivée d'argon via le panneau de contrôle principal et envoyer un flux d'argon de 200 sccm directement dans le réacteur, permettant de faire circuler les éventuelles impuretés.

Ajuster les différentes températures (évaporation, ligne chaude, douchette, porte-substrat) puis lancer le chauffage. Attendre que toutes les températures se soient stabilisées, ce qui prend environ 1 heure. L'évaporateur est généralement le dernier à atteindre l'équilibre.

Préparer la solution précurseur si cela n'est pas déjà fait.

## **B) Dépôt**

Le dépôt ne peut commencer que lorsque toutes les températures ont atteint l'équilibre. Lorsque ceci est le cas, ouvrir si nécessaire l'arrivée principale d'oxygène et activer son arrivée via le panneau de commande principal. Ajuster les différents flux gazeux aux valeurs voulues pendant le dépôt. Si l'assistance UV doit être utilisée, ouvrir l'arrivée générale d'azote et activer la purge de la chambre de la lampe UV. Une fois les flux et la pression dans le réacteur stabilisés, contrôler cette pression : vérifier qu'elle a la même valeur qu'habituellement (si ce n'est pas le cas alors qu'aucun paramètre n'a été changé, cela signifie qu'il y a une fuite ou que la pompe est défaillante). Mettre le contrôle de pression en mode automatique, afin que la pression soit maintenue à la valeur souhaitée.

Remplir le piège à froid d'azote liquide.

À ce stade, la solution précurseur doit être prête et complètement dissoute. La verser dans le tank métallique, puis connecter celui-ci à l'équipement. Ouvrir les vannes nécessaires pour que de l'argon soit envoyé dans le tank. Vérifier la pression de l'injection d'argon, qui doit être de 4 bar et celle du liquide qui doit être de 6 bar.

Démarrer la rotation du porte-substrat. À l'aide du logiciel Vapsoft, définir les débits souhaités, puis démarrer l'injection après avoir vérifiée que la pression dans le réacteur avait la valeur voulue et était stable. Allumer la lampe UV si nécessaire.

Durant le dépôt, contrôler les différentes températures et le débit : bien que l'appareil puisse contrôler lui-même celui-ci, il est possible qu'il éprouve des difficultés à le stabiliser, il faut alors le stabiliser manuellement.

À la fin du dépôt, arrêter l'injection puis le chauffage et éteindre la lampe UV. Arrêter la rotation. Ouvrir complètement la vanne de pompage et stopper tous les flux gazeux, excepté la purge de la lampe UV si celle-ci a été utilisée. Envoyer un flux de 200 sccm d'argon dans le réacteur. Couper l'arrivée principale d'oxygène. Déconnecter le tank en le dépressurant, et le nettoyer.

Attendre que la température du porte-substrat ait baissé jusqu'à 100°C, et la température de l'évaporateur jusqu'à moins de 70°C, ce qui prend environ 2 heures. Si nécessaire, remplir le piège à froid d'azote liquide pour éviter qu'il ne se réchauffe.

**C) Nettoyage de l'appareil**

Dès que l'appareil a suffisamment refroidi, isoler la pompe et remplir le réacteur d'argon à la pression atmosphérique. Ouvrir le réacteur. Récupérer l'échantillon une fois que la température du porte-substrat a baissé jusqu'à 60°C. Nettoyer l'intérieur du réacteur et tout particulièrement le porte-substrat et la fenêtre de la lampe UV à l'aide de papier absorbant imbibé d'éthanol.

**D) Nettoyage de l'injecteur**

Ce nettoyage peut être effectué à partir du moment où le réacteur est ouvert. Nettoyer le nez de l'injecteur à l'aide d'éthanol et de papier absorbant. En particulier, vérifier qu'il n'est pas bouché.

Dévisser l'injecteur, remplir complètement le tank de solvant puis le reconnecter. Placer l'injecteur de sorte qu'il injecte dans un bécher. Démarrer l'injection de liquide avec un débit élevé (2,5 g/min). Poursuivre jusqu'à ce que le tank soit vide, en vidant régulièrement le bécher si nécessaire. Nettoyer également les joints.

Une fois le nettoyage terminé, remettre en place les joints et l'injecteur puis revisser ce dernier.

**E) Mise hors service de l'appareil**

Une fois le dépôt et le nettoyage terminés, arrêter la purge de la chambre de la lampe UV. Couper les arrivées principales d'argon et d'azote. Éteindre l'évaporateur et le panneau de contrôle principal (sur lequel tous les interrupteurs d'arrivée de gaz doivent être placés en position fermée). Fermer le réacteur mais ne pas ouvrir la pompe si les produits piégés par le piège à froid n'ont pas été récupérés, ce qui doit être fait le lendemain du dépôt.

La pompe ne doit être arrêtée que si l'équipement n'est pas utilisé pendant une longue période.

# Annexe B : Fiches JCPDS utilisées pour l'interprétation des diagrammes de DRX

Pattern : 04-007-9767		Radiation = 1.540600					Quality : High				
Cu <sub>2</sub> O		2 $\theta$	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>					
		29.572	51	1	1	0					
		36.428	999	1	1	1					
		42.314	343	2	0	0					
		52.468	11	2	1	1					
		61.384	254	2	2	0					
		65.556	1	2	2	1					
		69.594	3	3	1	0					
		73.528	184	3	1	1					
		77.384	39	2	2	2					
		84.944	2	3	2	1					
		92.415	21	4	0	0					
		96.158	1	3	2	2					
		99.926	1	4	1	1					
		103.740	45	3	3	1					
		107.617	32	4	2	0					
		111.579	1	4	2	1					
		115.653	1	3	3	2					
		124.276	34	4	2	2					
		133.904	1	5	1	0					
		139.340	31	5	1	1					
Lattice : Cubic S.G. : Pn-3m (224) a = 4.26850 Z = 2		Mol. weight = 143.09 Volume [CD] = 77.77 Dx = 6.110 Mcor = 7.94									
ANX: A2X. LPF Collection Code: 1503192. Polymorphism/Phase Transition: rt. Sample Source or Locality: Canada. Temperature of Data Collection: 295 K. Unit Cell Data Source: Single Crystal. Data collection flag: Ambient.											
Calculated from LPF using POWD-12++ Kirtel A., Eichhorn K., Acta Crystallogr., Sec. A: Found. Crystallogr., volume 46, page 271 (1990)											
Radiation : CuK $\alpha$ Lambda : 1.54060 SS/FOM : F20=1000(0.0000,20)		Filter : d-sp : Calculated spacings									

Pattern : 04-009-2090		Radiation = 1.540600					Quality : High				
<div>Cu</div> <div>Copper</div> <div>Copper, syn</div>			2 $\theta$	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>				
			43.462	999	1	1	1				
			50.622	443	2	0	0				
			74.403	205	2	2	0				
			90.303	206	3	1	1				
			95.548	58	2	2	2				
			117.532	28	4	0	0				
			137.427	98	3	3	1				
145.874	97	4	2	0							
<div>Lattice : Face-centered cubic</div> <div>S.G. : Fm-3m (225)</div> <div>a = 3.60350</div> <div>Z = 4</div>			<div>Mol. weight = 63.55</div> <div>Volume [CD] = 46.79</div> <div>Dx = 9.020</div> <div>Mcor = 9.72</div>								
<div>LPF Collection Code: 1001791. Calculated Pattern Original Remarks: LPF Editor Comment:refinement on diffraction data from Acta Crystallographica, Section A (1981) 37, 711. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</div>											
<div>Calculated from LPF using POWD-12++ Parini E.V., Tsirel'son V.G., Ozerov R.P., Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.), volume 33, page 175 (1988)</div>											
<div>Radiation : CuK<math>\alpha</math></div> <div>Lambda : 1.54060</div> <div>SS/FOM : F8-1000(0.0000,8)</div>			<div>Filter :</div> <div>d-sp : Calculated spacings</div>								

- 217 -

- 218 -

# Bibliographie



## Bibliographie

- [1] A. Khan, Synthèse de Cuprates de Strontium ( $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2011. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00576634/> (accessed May 5, 2014).
- [2] M. Nolan, S.D. Elliott, Tuning the transparency of  $\text{Cu}_2\text{O}$  with substitutional cation doping, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5522–5531. doi:10.1021/cm703395k.
- [3] D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [4] K. Bädcker, Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen, *Ann. Phys.* 327 (1907) 749–766. doi:10.1002/andp.19073270409.
- [5] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ , *Nature*. 389 (1997) 939–942. doi:10.1038/40087.
- [6] T. Suriwong, T. Thongtem, S. Thongtem, Thermoelectric and optical properties of  $\text{CuAlO}_2$  synthesized by direct microwave heating, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 1257–1262. doi:10.1016/j.cap.2014.06.024.
- [7] J. Pan, W. Lan, H. Liu, Y. Sheng, B. Feng, X. Zhang, et al., Preparation and properties of transparent conductive N-doped  $\text{CuAlO}_2$  films using  $\text{N}_2\text{O}$  as the N source, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 25 (2014) 4004–4007. doi:10.1007/s10854-014-2121-x.
- [8] D. Xiong, X. Zeng, W. Zhang, H. Wang, X. Zhao, W. Chen, et al., Synthesis and Characterization of  $\text{CuAlO}_2$  and  $\text{AgAlO}_2$  Delafossite Oxides through Low-Temperature Hydrothermal Methods., *Inorg. Chem.* 53 (2014) 4106–16. doi:10.1021/ic500090g.
- [9] C.-T. Su, H.-Y. Lee, B.-K. Wu, M.-Y. Chern, Development of phase-pure  $\text{CuAlO}_2$  thin films grown on c-plane sapphire substrates prepared by RF sputtering, *J. Cryst. Growth.* 328 (2011) 25–29. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.06.012.
- [10] T. Prakash, K.P. Prasad, S. Ramasamy, B.S. Murty, Optical and Electrical Properties of Mechanochemically Synthesized Nanocrystalline Delafossite  $\text{CuAlO}_2$ , *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 4273–4278. doi:10.1166/jnn.2008.AN23.
- [11] D.J. Aston, D.J. Payne, A.J.H. Green, R.G. Egdell, D.S.L. Law, J. Guo, et al., High-resolution x-ray spectroscopic study of the electronic structure of the prototypical p-type transparent conducting oxide  $\text{CuAlO}_2$ , *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 195115. doi:10.1103/PhysRevB.72.195115.
- [12] E.M. Alkoy, P.J. Kelly, The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets, *Vacuum*. 79 (2005) 221–230. doi:10.1016/j.vacuum.2005.03.011.
- [13] J.L. Cai, H. Gong, The influence of Cu/Al ratio on properties of chemical-vapor-deposition-grown p-type Cu-Al-O transparent semiconducting films, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 033707. doi:10.1063/1.1997293.
- [14] A.N. Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay, Synthesis and characterization of p-type transparent conducting  $\text{CuAlO}_2$  thin film by DC sputtering, *Thin Solid Films.* 440 (2003) 5–10. doi:10.1016/S0040-6090(03)00817-4.
- [15] M. Ohashi, Y. Iida, H. Morikawa, Preparation of  $\text{CuAlO}_2$  films by wet chemical synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 270–272.
- [16] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting  $\text{CuAlO}_2$ , *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4159–4163. doi:10.1063/1.1308103.
- [17] H. Gong, Y. Wang, Y. Luo, Nanocrystalline p-type transparent Cu-Al-O semiconductor prepared by chemical-vapor deposition with  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  and  $\text{Al}(\text{acac})_3$  precursors, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3959–3961. doi:10.1063/1.126834.
- [18] R. Chandra, P. Taneja, P. Ayyub, Optical properties of transparent nanocrystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films synthesized by high pressure gas sputtering, *Nanostructured Mater.* 11 (1999) 505–512. doi:10.1016/S0965-9773(99)00336-0.

- [19] K. Jacob, C. Alcock, Thermodynamics of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  and Phase-Equilibria in System  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{CuO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 192–195. doi:10.1111/j.1151-2916.1975.tb11441.x.
- [20] K. Jacob, T. Mathews, Phase-Relations and Thermodynamic Properties of Condensed Phases in the System  $\text{Sr}$ - $\text{Cu}$ - $\text{O}$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 3225–3232. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb04415.x.
- [21] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ : A p-type conductive oxide with wide band gap, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 220–222. doi:10.1063/1.121761.
- [22] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2945–2986. doi:10.1002/adma.201103228.
- [23] S. Sheng, G. Fang, C. Li, S. Xu, X. Zhao, p-type transparent conducting oxides, *Phys. Status Solidi A*. 203 (2006) 1891–1900. doi:10.1002/pssa.200521479.
- [24] S.A. Mary, B.G. Nair, J. Naduvath, G.S. Okram, S.K. Remillard, P.V. Sreenivasan, et al., Highly conductive n- and p-type  $\text{CuInO}$  thin films by reactive evaporation, *J. Alloys Compd.* 600 (2014) 159–161. doi:10.1016/j.jallcom.2014.02.113.
- [25] R.G. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, *Mrs Bull.* 25 (2000) 52–57. doi:10.1557/mrs2000.151.
- [26] NATCO Final Technical Report, Project n°FP6-511925, 2008.
- [27] P.A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford Oxfordshire; New York, 1987.
- [28] C.M. Wolfe, N. Holonyak, G.E. Stillman, *Physical properties of semiconductors*, Prentice Hall, 1989.
- [29] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, 2006.
- [30] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer Science & Business Media, 2009.
- [31] A. Muthukumar, G. Rey, G. Giusti, V. Consonni, E. Appert, H. Roussel, et al., Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Thin Film As Transparent Conductive Oxide (TCO) For Photovoltaic Applications, *Solid State Phys. Vol 57*. 1512 (2013) 710–711. doi:10.1063/1.4791235.
- [32] A. Muthukumar, G. Giusti, M. Jouvert, V. Consonni, D. Bellet, Fluorine-doped  $\text{SnO}_2$  thin films deposited on polymer substrate for flexible transparent electrodes, *Thin Solid Films*. 545 (2013) 302–309. doi:10.1016/j.tsf.2013.08.085.
- [33] R.E. Simpson, *Introductory Electronics for Scientists and Engineers*, 2 edition, Addison-Wesley, Boston, 1987.
- [34] Fermi level and Fermi function, (n.d.). <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/fermi.html> (accessed November 13, 2014).
- [35] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Devices and Nanophysics*, 1 edition, Springer, 2006.
- [36] Y. Liu, Y. Li, H. Zeng, ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing, *J. Nanomater.* 2013 (2013) e196521. doi:10.1155/2013/196521.
- [37] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, Transparent p-type conducting oxides: Design and fabrication of p-n heterojunctions, *Mrs Bull.* 25 (2000) 28–36. doi:10.1557/mrs2000.148.
- [38] G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese, X. Gonze, Identification and design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2292. doi:10.1038/ncomms3292.
- [39] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent Conducting P-Type  $\text{NiO}$  Thin-Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*. 236 (1993) 27–31. doi:10.1016/0040-6090(93)90636-4.
- [40] E.H. Kennard, E.O. Dieterich., An Effect of Light upon the Contact Potential of Selenium and Cuprous Oxide, *Phys. Rev.* 9 (1917) 58–63. doi:10.1103/PhysRev.9.58.
- [41] L.O. Grondahl, Theories of a New Solid Junction Rectifier, *Science*. 64 (1926) 306–308. doi:10.1126/science.64.1656.306.
- [42] B. Rai,  $\text{Cu}_2\text{O}$  Solar-Cells - a Review, *Sol. Cells*. 25 (1988) 265–272. doi:10.1016/0379-6787(88)90065-8.

- [43] L.-C. Chen, Review of preparation and optoelectronic characteristics of Cu<sub>2</sub>O-based solar cells with nanostructure, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1172–1185. doi:10.1016/j.mssp.2012.12.028.
- [44] A. Du Pasquier, Z. Duan, N. Pereira, Y. Lu, Cuprous Oxide Solution Preparation and Application to Cu<sub>2</sub>O-ZnO Solar Cells, in: J. Kim, E.B. Stokes, G.W. Hunter, S. Sarkozy (Eds.), *Wide-Bandgap Semicond. Mater. Devices 11 -- State-of-Art Program Compd. Semicond.* 52 Sotapocs 52, Electrochemical Soc Inc, Pennington, 2010: pp. 179–190.
- [45] K.A. Khan, Y.K. Leung, J.F. Kos, Quantum efficiency of Cu<sub>2</sub>O electrode in photoelectrochemical cells with and without bias, *Renew. Energy.* 11 (1997) 293–298. doi:10.1016/S0960-1481(96)00132-2.
- [46] H.S. Kim, J.W. Lim, S.J. Yun, M.A. Park, S.Y. Park, S.E. Lee, et al., Fabrication and Characterization of Rapidly Oxidized p-Type Cu<sub>2</sub>O Films from Cu Films and their Application to Heterojunction Thin-Film Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013). doi:10.7567/JJAP.52.10MB17.
- [47] N. Gupta, R. Singh, F. Wu, J. Narayan, C. McMillen, G.F. Alapatt, et al., Deposition and characterization of nanostructured Cu<sub>2</sub>O thin-film for potential photovoltaic applications, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 1740–1746. doi:10.1557/jmr.2013.150.
- [48] Y. Song, M. Ichimura, Improvement of Electrochemically Deposited Cu<sub>2</sub>O/ZnO Heterojunction Solar Cells by Modulation of Deposition Current, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 10NC39. doi:10.1143/JJAP.51.10NC39.
- [49] A. Paracchino, J.C. Brauer, J.-E. Moser, E. Thimsen, M. Graetzel, Synthesis and Characterization of High-Photoactivity Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Solar Absorber by Photoelectrochemistry and Ultrafast Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7341–7350. doi:10.1021/jp301176y.
- [50] Z. Duan, A. Du Pasquier, Y. Lu, Y. Xu, E. Garfunkel, Effects of Mg composition on open circuit voltage of Cu<sub>2</sub>O-MgxZn1-xO heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 96 (2012) 292–297. doi:10.1016/j.solmat.2011.09.047.
- [51] Y. Luo, L. Wang, Y. Zou, X. Sheng, L. Chang, D. Yang, Electrochemically Deposited Cu<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays for Photovoltaic Application, *Electrochem. Solid State Lett.* 15 (2012) H34–H36. doi:10.1149/2.016202esl.
- [52] X. Wang, R. Li, D. Fan, Nanostructured Al-ZnO/CdSe/Cu<sub>2</sub>O ETA solar cells on Al-ZnO film/quartz glass templates, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 614. doi:10.1186/1556-276X-6-614.
- [53] C. Xiang, G.M. Kimball, R.L. Grimm, B.S. Brunshwig, H.A. Atwater, N.S. Lewis, 820 mV open-circuit voltages from Cu<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN junctions, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1311–1318. doi:10.1039/c0ee00554a.
- [54] H. Wei, H. Gong, Y. Wang, X. Hu, L. Chen, H. Xu, et al., Three kinds of Cu<sub>2</sub>O/ZnO heterostructure solar cells fabricated with electrochemical deposition and their structure-related photovoltaic properties, *Crystengcomm.* 13 (2011) 6065–6070. doi:10.1039/c1ce05540b.
- [55] H.-Y. Shiu, C.-M. Tsai, S.-Y. Chen, T.-R. Yew, Solution-processed all-oxide nanostructures for heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17646–17650. doi:10.1039/c1jm13303a.
- [56] C.M. McShane, W.P. Siripala, K.-S. Choi, Effect of Junction Morphology on the Performance of Polycrystalline Cu<sub>2</sub>O Homojunction Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2666–2670. doi:10.1021/jz100991e.
- [57] J. Cui, U.J. Gibson, A Simple Two-Step Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O/ZnO Nanopillar Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 6408–6412. doi:10.1021/jp1004314.
- [58] R.P. Wijesundera, Fabrication of the CuO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction using an electrodeposition technique for solar cell applications, *Semicond. Sci. Technol.* 25 (2010) 045015. doi:10.1088/0268-1242/25/4/045015.
- [59] K. Han, X. Han, M. Tao, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ELECTRODEPOSITED Cu<sub>2</sub>O P-N HOMOJUNCTION SOLAR CELLS, in: 35th Ieee Photovolt. Spec. Conf., Ieee, New York, 2010: pp. 3334–3337.
- [60] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, H. Moon, H.J. Kwon, Y.D. Kim, Photoelectrochemical solar cell studies on electroplated cuprous oxide thin films, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 17 (2006) 519–523. doi:10.1007/s10854-006-8231-3.

- [61] M. Izaki, K. Mizuno, T. Shinagawa, M. Inaba, A. Tasaka, Photochemical construction of photovoltaic device composed of p-copper(I) oxide and n-zinc oxide, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C668–C672. doi:10.1149/1.2218791.
- [62] D.-W. Nam, I.-T. Cho, J.-H. Lee, E.-S. Cho, J. Sohn, S.-H. Song, et al., Active layer thickness effects on the structural and electrical properties of p-type Cu<sub>2</sub>O thin-film transistors, *J. Vac. Sci. Technol. B* 30 (2012) 060605. doi:10.1116/1.4764110.
- [63] Z.Q. Yao, S.L. Liu, L. Zhang, B. He, A. Kumar, X. Jiang, et al., Room temperature fabrication of p-channel Cu<sub>2</sub>O thin-film transistors on flexible polyethylene terephthalate substrates, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 042114. doi:10.1063/1.4739524.
- [64] V. Figueiredo, E. Elangovan, R. Barros, J.V. Pinto, T. Busani, R. Martins, et al., p-Type Cu<sub>x</sub>O Films Deposited at Room Temperature for Thin-Film Transistors, *J. Disp. Technol.* 8 (2012) 41–47. doi:10.1109/JDT.2011.2170153.
- [65] X. Zou, G. Fang, J. Wan, X. He, H. Wang, N. Liu, et al., Improved Subthreshold Swing and Gate-Bias Stressing Stability of p-Type Cu<sub>2</sub>O Thin-Film Transistors Using a HfO<sub>2</sub> High-k Gate Dielectric Grown on a SiO<sub>2</sub>/Si Substrate by Pulsed Laser Ablation, *Ieee Trans. Electron Devices* 58 (2011) 2003–2007. doi:10.1109/TED.2011.2142313.
- [66] E. Fortunato, V. Figueiredo, P. Barquinha, E. Elamurugu, R. Barros, G. Goncalves, et al., Thin-film transistors based on p-type Cu<sub>2</sub>O thin films produced at room temperature (vol 96, 192102, 2010), *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 239902. doi:10.1063/1.3449139.
- [67] X. Zou, G. Fang, L. Yuan, N. Liu, H. Long, Electrical properties of polycrystalline p-Cu(x)O MOS capacitors with SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> high kappa stack gate dielectric on Silicon substrate, *Ieee*, New York, 2009.
- [68] R.G. Delatorre, M.L. Munford, R. Zandonay, V.C. Zoldan, A.A. Pasa, W. Schwarzacher, et al., p-type metal-base transistor, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 233504. doi:10.1063/1.2202825.
- [69] R.G. Delatorre, M.L. Munford, V. Stenger, A.A. Pasa, W. Schwarzacher, M.S. Meruvia, et al., Electrodeposited p-type magnetic metal-base transistor, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08H704. doi:10.1063/1.2162819.
- [70] L. Wang, M. Tao, Fabrication and characterization of p-n homojunctions in cuprous oxide by electrochemical deposition, *Electrochem. Solid State Lett.* 10 (2007) H248–H250. doi:10.1149/1.2748632.
- [71] W. Jia, H. Dong, J. Zhao, S. Dang, Z. Zhang, T. Li, et al., p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO heterojunction fabricated by hydrothermal method, *Appl. Phys. -Mater. Sci. Process.* 109 (2012) 751–756. doi:10.1007/s00339-012-7111-3.
- [72] L. Li, J. Lei, T. Ji, Facile fabrication of p-n heterojunctions for Cu<sub>2</sub>O submicroparticles deposited on anatase TiO<sub>2</sub> nanobelts, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2084–2089. doi:10.1016/j.materresbull.2011.06.033.
- [73] P. Lv, W. Zheng, L. Lin, F. Peng, Z. Huang, F. Lai, I-V characteristics of ZnO/Cu<sub>2</sub>O thin film n-i-p heterojunction, *Phys. B-Condens. Matter* 406 (2011) 1253–1257. doi:10.1016/j.physb.2011.01.010.
- [74] L. Yang, S. Luo, Y. Li, Y. Xiao, Q. Kang, Q. Cai, High Efficient Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on a Unique Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> p-n Heterojunction Network Catalyst, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 7641–7646. doi:10.1021/es101711k.
- [75] C.Y. Lam, K.H. Wong, Characteristics of heteroepitaxial Cu<sub>2</sub>-xMnxO/Nb-SrTiO<sub>3</sub> p-n junction, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4262–4266. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.097.
- [76] P. Goel, G. Duragasi, J.P. Singh, Copper(I) oxide micro-cubical structures formation by metal organic chemical vapor deposition from copper(II) acetylacetonate, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 4876–4882. doi:10.1007/s10853-013-7267-z.
- [77] S. Eisermann, A. Kronenberger, A. Laufer, J. Bieber, G. Haas, S. Lautenschlaeger, et al., Copper oxide thin films by chemical vapor deposition: Synthesis, characterization and electrical properties, *Phys. Status Solidi -Appl. Mater. Sci.* 209 (2012) 531–536. doi:10.1002/pssa.201127493.
- [78] D. Arana-Chavez, E. Toumayan, F. Lora, C. McCaslin, R.A. Adomaitis, Modeling the Transport and Reaction Mechanisms of Copper Oxide CVD, *Chem. Vap. Depos.* 16 (2010) 336–346. doi:10.1002/cvde.201006873.

- [79] S. Jeong, E.S. Aydil, Structural and electrical properties of Cu<sub>2</sub>O thin films deposited on ZnO by metal organic chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 28 (2010) 1338–1343. doi:10.1116/1.3491036.
- [80] D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, et al., Chemical vapor deposition of copper oxide films and entangled quasi-1D nanoarchitectures as innovative gas sensors, *Sens. Actuators B-Chem.* 141 (2009) 270–275. doi:10.1016/j.snb.2009.05.038.
- [81] S. Jeong, E.S. Aydil, Heteroepitaxial growth of Cu<sub>2</sub>O thin film on ZnO by metal organic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth*. 311 (2009) 4188–4192. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.07.020.
- [82] S. Jeong, E.S. Aydil, Heteroepitaxial growth of Cu<sub>2</sub>O thin film on ZnO by metal organic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth*. 311 (2009) 4188–4192. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.07.020.
- [83] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Tondello, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, CVD of Copper Oxides from a beta-Diketonate Diamine Precursor: Tailoring the Nano-Organization, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2470–2480. doi:10.1021/cg801378x.
- [84] E. Comini, G. Sberveglieri, D. Barreca, C. Sada, A. Gasparotto, C. Maccato, et al., Chemical Vapor Deposition of Cu<sub>2</sub>O and CuO nano systems for innovative gas sensors, *Ieee*, New York, 2009.
- [85] J.L. Deschanvres, C. Jimenez, L. Rapenne, N. McSparran, B. Servet, O. Durand, et al., Growth and characterisation of CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> thin films by pulsed injection MOCVD, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 1461–1463. doi:10.1016/j.tsf.2007.03.089.
- [86] Y. Susa, Y. Shimogaki, The kinetics of Cu<sub>2</sub>O-CVD process for ULSI interconnects, in: A.J. McKerrow, Y. ShachamDiamand, S. Shingubara, Y. Shimogaki (Eds.), *Adv. Met. Conf. 2007 Amc 2007*, Materials Research Society, Warrendale, 2008: pp. 259–263.
- [87] B.H.W. Toh, D.W. McNeill, H.S. Gamble, Investigation of copper layers deposited by CVD using Cu(I)hfac(TMVS) precursor, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 16 (2005) 437–443. doi:10.1007/s10854-005-2311-7.
- [88] J. Medina-Valtierra, J. Ramirez-Ortiz, V.M. Arroyo-Rojas, F. Ruiz, Cyclohexane oxidation over Cu<sub>2</sub>O-CuO and CuO thin films deposited by CVD process on fiberglass, *Appl. Catal. - Gen.* 238 (2003) 1–9. doi:10.1016/S0926-860X(02)00074-1.
- [89] T. Kosugi, S. Kaneko, Novel spray-pyrolysis deposition of cuprous oxide thin films, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3117–3124. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02746.x.
- [90] T. Maruyama, Copper oxide thin films prepared from copper dipivaloylmethanate and oxygen by chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 37 (1998) 4099–4102. doi:10.1143/JJAP.37.4099.
- [91] M. Ottosson, J.O. Carlsson, Chemical vapour deposition of Cu<sub>2</sub>O and CuO from CuI and O-2 or N<sub>2</sub>O, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 263–273. doi:10.1016/0257-8972(95)02415-8.
- [92] M. Ottosson, J. Lu, J. Carlsson, Chemical-Vapor-Deposition of Cu<sub>2</sub>O on MgO(100) from CuI and N<sub>2</sub>O - Aspects, *J. Cryst. Growth*. 151 (1995) 305–311. doi:10.1016/0022-0248(95)00049-6.
- [93] P. Jeffries, L. Dubois, G. Girolami, Metal Organic-Chemical Vapor-Deposition of Copper and Copper(i) Oxide from Copper(i) Tert-Butoxide, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1169–1175. doi:10.1021/cm00024a013.
- [94] H. Holzschuh, H. Suhr, Deposition of Copper-Oxide (Cu<sub>2</sub>O, CuO) Thin-Films at High-Temperatures, *Appl. Phys. -Mater. Sci. Process.* 51 (1990) 486–490. doi:10.1007/BF00324731.
- [95] J.-D. Kwon, S.-H. Kwon, T.-H. Jung, K.-S. Nam, K.-B. Chung, D.-H. Kim, et al., Controlled growth and properties of p-type cuprous oxide films by plasma-enhanced atomic layer deposition at low temperature, *Appl. Surf. Sci.* 285 (2013) 373–379. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.063.
- [96] D. Munoz-Rojas, M. Jordan, C. Yeoh, A.T. Marin, A. Kursumovic, L.A. Dunlop, et al., Growth of similar to 5 cm<sup>2</sup>V(-1)s(-1) mobility, p-type Copper(I) oxide (Cu<sub>2</sub>O) films by fast atmospheric atomic layer deposition (AALD) at 225 degrees C and below, *Aip Adv.* 2 (2012) 042179. doi:10.1063/1.4771681.
- [97] M.E. Alnes, E. Monakhov, H. Fjellvag, O. Nilsen, Atomic Layer Deposition of Copper Oxide using Copper(II) Acetylacetonate and Ozone, *Chem. Vap. Depos.* 18 (2012) 173–178. doi:10.1002/cvde.201106959.

- [98] K.M.D.C. Jayathilaka, V. Kapaklis, W. Siripala, J.K.D.S. Jayanetti, Ammonium Sulfide Surface Treatment of Electrodeposited p-Type Cuprous Oxide Thin Films, *Electron. Mater. Lett.* 10 (2014) 379–382. doi:10.1007/s13391-013-3099-x.
- [99] S. Laidoudi, A.Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, et al., Growth and characterization of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 28 (2013) 115005. doi:10.1088/0268-1242/28/11/115005.
- [100] G. Riveros, A. Garmendia, D. Ramirez, M. Tejos, P. Grez, H. Gomez, et al., Study of the Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O Thin Films from DMSO Solution, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D28–D33. doi:10.1149/2.029302jes.
- [101] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, D. Lincot, Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of Cu<sub>2</sub>O, *Electrochimica Acta.* 82 (2012) 402–407. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.149.
- [102] Y.S. No, D.H. Oh, S.Y. Kim, K.-H. Yoo, T.W. Kim, Structural, optical, and electrical properties of Cu<sub>2</sub>O nanocubes grown on indium-tin-oxide-coated glass substrates by using seed-layer-free electrochemical deposition method, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7581–7583. doi:10.1016/j.apsusc.2012.04.091.
- [103] Z. Zhang, P. Wang, Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 2456–2464. doi:10.1039/c1jm14478b.
- [104] J. Xue, W. Liang, X. Liu, Q. Shen, B. Xu, Crystallization behavior and formation mechanism of dendrite Cu<sub>2</sub>O crystals, *Crystengcomm.* 14 (2012) 8017–8022. doi:10.1039/c2ce26230d.
- [105] R.-M. Liang, Y.-M. Chang, P.-W. Wu, P. Lin, Effect of annealing on the electrodeposited Cu<sub>2</sub>O films for photoelectrochemical hydrogen generation, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 7191–7195. doi:10.1016/j.tsf.2010.04.073.
- [106] Y. Gu, X. Su, Y. Du, C. Wang, Preparation of flower-like Cu<sub>2</sub>O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5862–5866. doi:10.1016/j.apsusc.2010.03.065.
- [107] L. Wu, L. Tsui, N. Swami, G. Zangari, Photoelectrochemical Stability of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Films, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 11551–11556. doi:10.1021/jp103437y.
- [108] J.-N. Nian, C.-C. Tsai, P.-C. Lin, H. Teng, Elucidating the Conductivity-Type Transition Mechanism of p-Type Cu<sub>2</sub>O Films from Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) H567–H573. doi:10.1149/1.3125800.
- [109] C.-C. Hu, J.-N. Nian, H. Teng, Electrodeposited p-type Cu<sub>2</sub>O as photocatalyst for H<sub>2</sub> evolution from water reduction in the presence of WO<sub>3</sub>, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 1071–1076. doi:10.1016/j.solmat.2008.03.012.
- [110] J.-N. Nian, C.-C. Hu, H. Teng, Electrodeposited p-type Cu<sub>2</sub>O for H<sub>2</sub> evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination, *Int. J. Hydrog. Energy.* 33 (2008) 2897–2903. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.03.052.
- [111] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, J.-Y. Choi, et al., Effects of annealing on the properties and structure of electrodeposited semiconducting Cu-O thin films, *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* 244 (2007) 4629–4642. doi:10.1002/pssb.200743275.
- [112] S. Somasundaram, C.R.N. Chenthamarakshan, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited p-Cu<sub>2</sub>O film and sacrificial electron donors, *Int. J. Hydrog. Energy.* 32 (2007) 4661–4669. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.06.028.
- [113] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba, et al., Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu<sub>2</sub>O films, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C179–C182. doi:10.1149/1.1862478.
- [114] K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura, Photoelectrochemical behavior of electrodeposited CuO and Cu<sub>2</sub>O thin films on conducting substrates, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C661–C665. doi:10.1149/1.1789155.
- [115] K. Nakaoka, K. Ogura, Electrochemical preparation of p-type cupric and cuprous oxides on platinum and gold substrates from copper(II) solutions with various amino acids, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C579–C585. doi:10.1149/1.1512670.

- [116] X. Mathew, N.R. Mathews, P.J. Sebastian, Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu<sub>2</sub>O thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 70 (2001) 277–286. doi:10.1016/S0927-0248(01)00068-X.
- [117] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, Photoelectrochemistry of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 486–489. doi:10.1149/1.1393221.
- [118] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, Electrodeposition and photoelectrochemistry of Cu<sub>2</sub>O in aqueous solutions, *Z. Phys. Chem.-Int. J. Res.* 212 (1999) 187–200.
- [119] T.D. Golden, M.G. Shumsky, Y.C. Zhou, R.A. VanderWerf, R.A. VanLeeuwen, J.A. Switzer, Electrochemical deposition of copper(I) oxide films, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2499–2504. doi:10.1021/cm9602095.
- [120] A. Rakhshani, Thermostimulated Impurity Conduction in Characterization of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Films, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2290–2295. doi:10.1063/1.348709.
- [121] P.B. Ahirrao, B.R. Sankapal, R.S. Patil, Nanocrystalline p-type-cuprous oxide thin films by room temperature chemical bath deposition method, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5551–5554. doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.016.
- [122] S.V. Ganzha, S.N. Maksimova, S.N. Grushevskaya, A.V. Vvedenskii, Formation of oxides on copper in alkaline solution and their photoelectrochemical properties, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 47 (2011) 191–202. doi:10.1134/S2070205111020080.
- [123] M. Muhibbullah, M. Ichimura, Fabrication of Photoconductive Copper Oxide Thin Films by the Chemical Bath Deposition Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 081102. doi:10.1143/JJAP.49.081102.
- [124] M.T.S. Nair, L. Guerrero, O.L. Arenas, P.K. Nair, Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, *Appl. Surf. Sci.* 150 (1999) 143–151. doi:10.1016/S0169-4332(99)00239-1.
- [125] K.V. Rajani, S. Daniels, E. McGlynn, R.P. Gandhiraman, R. Groarke, P.J. McNally, Low temperature growth technique for nanocrystalline cuprous oxide thin films using microwave plasma oxidation of copper, *Mater. Lett.* 71 (2012) 160–163. doi:10.1016/j.matlet.2011.12.044.
- [126] Y. Pan, Z. Wang, T. Peng, K. Wu, H. Wu, C. Liu, Improvement of structural and electrical properties of Cu<sub>2</sub>O films with InN epilayers, *J. Cryst. Growth.* 334 (2011) 46–50. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.08.013.
- [127] C. Ooi, G.K.L. Goh, Formation of cuprous oxide films via oxygen plasma, *Thin Solid Films.* 518 (2010) E98–E100. doi:10.1016/j.tsf.2010.03.102.
- [128] F.C. Akkari, M. Kanzari, Optical, structural, and electrical properties of Cu<sub>2</sub>O thin films, *Phys. Status Solidi -Appl. Mater. Sci.* 207 (2010) 1647–1651. doi:10.1002/pssa.200983736.
- [129] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, N. Franco, E. Alves, S.H.K. Park, et al., Electrical, structural and optical characterization of copper oxide thin films as a function of post annealing temperature, *Phys. Status Solidi -Appl. Mater. Sci.* 206 (2009) 2143–2148. doi:10.1002/pssa.200881797.
- [130] K. Ozawa, Y. Oba, K. Edamoto, Formation and characterization of the Cu<sub>2</sub>O overlayer on Zn-terminated ZnO(0001), *Surf. Sci.* 603 (2009) 2163–2170. doi:10.1016/j.susc.2009.04.027.
- [131] F. Caballero-Briones, J.M. Artes, I. Diez-Perez, P. Gorostiza, F. Sanz, Direct Observation of the Valence Band Edge by in Situ ECSTM-ECTS in p-Type Cu<sub>2</sub>O Layers Prepared by Copper Anodization, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1028–1036. doi:10.1021/jp805915a.
- [132] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, et al., Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3949–3954. doi:10.1016/j.apsusc.2007.12.019.
- [133] Y.F. Zhu, K. Mimura, J.W. Lim, M. Isshiki, Q. Jiang, Brief review of oxidation kinetics of copper at 350 degrees C to 1050 degrees C, *Metall. Mater. Trans. -Phys. Metall. Mater. Sci.* 37A (2006) 1231–1237.
- [134] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter, Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 51 (1998) 305–316. doi:10.1016/S0927-0248(97)00233-X.
- [135] K. Santra, C. Sarkar, M. Mukherjee, B. Ghosh, Copper-Oxide Thin-Films Grown by Plasma Evaporation Method, *Thin Solid Films.* 213 (1992) 226–229. doi:10.1016/0040-6090(92)90286-K.

- [136] X. Zou, G. Fang, J. Wan, X. He, H. Wang, N. Liu, et al., Improved Subthreshold Swing and Gate-Bias Stressing Stability of p-Type Thin-Film Transistors Using a High- Gate Dielectric Grown on a Substrate by Pulsed Laser Ablation, *IEEE Trans. Electron Devices*. 58 (2011) 2003–2007. doi:10.1109/TED.2011.2142313.
- [137] X. Zou, G. Fang, L. Yuan, M. Li, W. Guan, X. Zhao, Top-Gate Low-Threshold Voltage Thin-Film Transistor Grown on Substrate Using a High- HfON Gate Dielectric, *IEEE Electron Device Lett.* 31 (2010) 827–829. doi:10.1109/LED.2010.2050576.
- [138] K. Matsuzaki, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Effects of post-annealing on (110) Cu<sub>2</sub>O epitaxial films and origin of low mobility in Cu<sub>2</sub>O thin-film transistor, *Phys. Status Solidi A*. 206 (2009) 2192–2197. doi:10.1002/pssa.200881795.
- [139] A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, P. Lu, Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition, *Vacuum*. 83 (2009) 927–930. doi:10.1016/j.vacuum.2008.10.003.
- [140] K. Matsuzaki, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Epitaxial growth of high mobility Cu<sub>2</sub>O thin films and application to p-channel thin film transistor, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 202107. doi:10.1063/1.3026539.
- [141] M. Ivill, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, et al., Properties of Mn-doped Cu<sub>2</sub>O semiconducting thin films grown by pulsed-laser deposition, *Solid-State Electron*. 47 (2003) 2215–2220. doi:10.1016/S0038-1101(03)00200-4.
- [142] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mücklich, J.F. Pierson, Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu<sub>2</sub>O thin films after air annealing, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 073505–073505–5. doi:10.1063/1.4865957.
- [143] Y. Wang, J. Ghanbaja, F. Soldera, P. Boulet, D. Horwat, F. Mücklich, et al., Controlling the preferred orientation in sputter-deposited Cu<sub>2</sub>O thin films: Influence of the initial growth stage and homoepitaxial growth mechanism, *Acta Mater.* 76 (2014) 207–212. doi:10.1016/j.actamat.2014.05.008.
- [144] M. Hari Prasad Reddy, J.F. Pierson, S. Uthanna, Structural, surface morphological, and optical properties of nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O and CuO films formed by RF magnetron sputtering: Oxygen partial pressure effect, *Phys. Status Solidi A*. 209 (2012) 1279–1286. doi:10.1002/pssa.201127627.
- [145] F.M. Li, R. Waddingham, W.I. Milne, A.J. Flewitt, S. Speakman, J. Dutson, et al., Low temperature (< 100 degrees C) deposited P-type cuprous oxide thin films: Importance of controlled oxygen and deposition energy, *Thin Solid Films*. 520 (2011) 1278–1284. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.192.
- [146] L.M. Wong, S.Y. Chiam, J.Q. Huang, S.J. Wang, J.S. Pan, W.K. Chim, Growth of Cu<sub>2</sub>O on Ga-doped ZnO and their interface energy alignment for thin film solar cells, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 033702. doi:10.1063/1.3465445.
- [147] H.-C. Lu, C.-L. Chu, C.-Y. Lai, Y.-H. Wang, Property variations of direct-current reactive magnetron sputtered copper oxide thin films deposited at different oxygen partial pressures, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 4408–4412. doi:10.1016/j.tsf.2009.02.079.
- [148] S. Suzuki, T. Miyata, T. Minami, p-type semiconducting Cu<sub>2</sub>O-CoO thin films prepared by magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 21 (2003) 1336–1341. doi:10.1116/1.1580491.
- [149] Z. Zang, A. Nakamura, J. Temmyo, Nitrogen doping in cuprous oxide films synthesized by radical oxidation at low temperature, *Mater. Lett.* 92 (2013) 188–191. doi:10.1016/j.matlet.2012.10.083.
- [150] B.B. Li, L. Lin, H.L. Shen, F.E. Boafu, Z.F. Chen, B. Liu, et al., Effect of N doping on hole density of Cu<sub>2</sub>O:N films prepared by the reactive magnetron sputtering method, *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.* 58 (2012) 20303. doi:10.1051/epjap/2012120020.
- [151] Y. Nakano, S. Saeki, T. Morikawa, Optical bandgap widening of p-type Cu<sub>2</sub>O films by nitrogen doping, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 022111. doi:10.1063/1.3072804.
- [152] S.O. Ishizuka, S. Kato, T. Maruyama, K. Akimoto, Nitrogen doping into Cu<sub>2</sub>O thin films deposited by reactive radio-frequency magnetron sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 40 (2001) 2765–2768. doi:10.1143/JJAP.40.2765.
- [153] B. Heng, T. Xiao, W. Tao, X. Hu, X. Chen, B. Wang, et al., Zn Doping-Induced Shape Evolution of Microcrystals: The Case of Cuprous Oxide, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3998–4005. doi:10.1021/cg3004799.



- [154] L.Q. Pan, H. Zhu, C.F. Fan, W.G. Wang, Y. Zhang, J.Q. Xiao, Mn-doped Cu<sub>2</sub>O thin films grown by rf magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10D318. doi:10.1063/1.1852319.
- [155] N. Kikuchi, K. Tonooka, Electrical and structural properties of Ni-doped Cu<sub>2</sub>O films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*. 486 (2005) 33–37. doi:10.1016/j.tsf.2004.12.044.
- [156] F. Biccari, C. Malerba, A. Mittiga, Chlorine doping of Cu<sub>2</sub>O, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 1947–1952. doi:10.1016/j.solmat.2010.06.022.
- [157] A. Martinez-Ruiz, M.G. Moreno, N. Takeuchi, First principles calculations of the electronic properties of bulk Cu<sub>2</sub>O, clean and doped with Ag, Ni, and Zn, *Solid State Sci.* 5 (2003) 291–295. doi:10.1016/S1293-2558(03)00003-7.
- [158] null Dietl, null Ohno, null Matsukura, null Cibert, null Ferrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science*. 287 (2000) 1019–1022.
- [159] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, *Phys. Rev. B*. 63 (2001) 195205. doi:10.1103/PhysRevB.63.195205.
- [160] M.L. Hitchman, K.F. Jensen, *Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications*, 1 edition, Academic Press, London; San Diego, 1993.
- [161] H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, 2nd Edition: Principles, Technology and Applications, William Andrew, 1999.
- [162] D.M. Dobkin, M.K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2003. <http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-0369-7> (accessed September 11, 2014).
- [163] S. Nicolopoulos, D. Bultreys, C.Iuc.E.C. Comission, Precession electron diffraction and TEM applications, (2008). <http://www.nanomegas.com/Documents/Precession%20Applications.pdf> (accessed November 17, 2014).
- [164] E.P. DeGarmo, J.T. Black, R.A. Kohser, *Materials and Processes in Manufacturing*, John Wiley & Sons, 2011.
- [165] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Courier Dover Publications, 1969.
- [166] E.H. Hall, On a New Action of the Magnet on Electric Currents, *Am. J. Math.* 2 (1879) 287–292. doi:10.2307/2369245.
- [167] Liliane G. Hubert-Pfalzgraf, Toward molecular design of oxide precursor for advanced materials, in: *Crit. Rev. Opt. Sci. Technol.*, Society of Photo Optical Instrumentation Engineers, 1997: pp. 3–24.
- [168] P.A. Stabnikov, Synthesis of volatile copper(II)  $\beta$ -diketonates,  $\beta$ -ketiminates, and  $\beta$ -diiminates. The problem of synthesis of copper(II) Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3-methylaminoheptane-5-onate), *Russ. J. Gen. Chem.* 83 (2013) 1919–1927. doi:10.1134/S1070363213100204.
- [169] I. Hamerton, B.J. Howlin, P. Jepson, Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins, *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 67–85. doi:10.1016/S0010-8545(01)00393-9.
- [170] A.G. Nasibulin, A. Moisala, D.P. Brown, E.I. Kauppinen, Carbon nanotubes and onions from carbon monoxide using Ni(acac)<sub>2</sub> and Cu(acac)<sub>2</sub> as catalyst precursors, *Carbon*. 41 (2003) 2711–2724. doi:10.1016/S0008-6223(03)00333-6.
- [171] B.-H. Hwang, Calculation and measurement of all (002) multiple diffraction peaks from a (001) silicon wafer, *J. Phys. Appl. Phys.* 34 (2001) 2469.
- [172] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 398–401. doi:10.1088/0268-1242/20/5/012.
- [173] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, The Cu–Si (Copper-Silicon) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 7 (1986) 170–178. doi:10.1007/BF02881559.
- [174] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, 1948.
- [175] E.I. Tsyganova, L.M. Dyagileva, Reactivity of beta-diketonates of metals in thermal decomposition reaction, *Uspekhi Khimii*. 65 (1996) 334–349.
- [176] H. Shin, K. Jeon, Y. Jang, M. Gang, M. Choi, W. Park, et al., Comparison of the microstructural characterizations of GaN layers grown on Si (111) and on sapphire, *J. Korean Phys. Soc.* 63 (2013) 1621–1624. doi:10.3938/jkps.63.1621.
- [177] T. Fujisawa, H. Nakaki, R. Ikariyama, T. Yamada, M. Ishikawa, H. Morioka, et al., Crystal structure and electrical property comparisons of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thick films grown on

- (100)CaF<sub>2</sub> and (100)SrTiO<sub>3</sub> substrates, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 061614. doi:10.1063/1.3073823.
- [178] A. Ilgaz, S. Gokden, R. Tulek, A. Teke, S. Ozcelik, E. Ozbay, Energy relaxations of hot electrons in AlGaIn/GaN heterostructures grown by MOCVD on sapphire and 6H-SiC substrates, *Eur. Phys. J.-Appl. Phys.* 55 (2011) 30102. doi:10.1051/epjap/2011110218.
- [179] L. Soriano, M. Sanchez-Agudo, R.J.O. Mossaneck, M. Abbate, G.G. Fuentes, P.R. Bressler, et al., Interface effects in the electronic structure of TiO<sub>2</sub> deposited on MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> substrates, *Surf. Sci.* 605 (2011) 539–544. doi:10.1016/j.susc.2010.12.013.
- [180] M.-A. di F. Poisson, N. Sarazin, M. Magis, M. Tordjman, J. Di Persio, R. Langer, et al., LP MOCVD growth of InAlN/GaN HEMT heterostructure: comparison of sapphire, bulk SiC and composite SiCpSiC substrates for HEMT device applications, *Phys. Status Solidi C - Curr. Top. Solid State Phys.* Vol 7. 7 (2010) 1317–1324. doi:10.1002/pssc.200983114.
- [181] Q. Li, X. Zhou, C.W. Tang, K.M. Lau, Material and Device Characteristics of Metamorphic In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As MOSHEMTs Grown on GaAs and Si Substrates by MOCVD, *Ieee Trans. Electron Devices.* 60 (2013) 4112–4118. doi:10.1109/TED.2013.2283721.
- [182] A. Fouzri, V. Sallet, M. Oumezzine, A comparative structure and morphology study of Zn(1-x)Cd<sub>x</sub>O solid solution grown on ZnO and different sapphire orientations, *J. Cryst. Growth.* 331 (2011) 18–24. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.06.056.
- [183] H. Solache-Carranco, G. Juarez-Diaz, M. Galvan-Arellano, J. Martinez-Juarez, G. Romero-Paredes, R. Pena-Sierra, Raman scattering and photoluminescence studies on Cu<sub>2</sub>O, 2008 5th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control CCE 2008. (2008) 421–424. doi:10.1109/ICEEE.2008.4723375.
- [184] A. Khan, C. Jiménez, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, J.L. Deschanvres, In-situ Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of the structural transformations leading to the SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> phase from strontium–copper oxide thin films deposited by metalorganic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films.* 541 (2013) 136–141. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.133.
- [185] J.F. Xu, W. Ji, Z.X. Shen, W.S. Li, S.H. Tang, X.R. Ye, et al., Raman spectra of CuO nanocrystals, *J. Raman Spectrosc.* 30 (1999) 413–415. doi:10.1002/(SICI)1097-4555(199905)30:5<413::AID-JRS387>3.0.CO;2-N.
- [186] H. Hagemann, H. Bill, W. sadowski, E. Walker, M. François, Raman spectra of single crystal CuO, *Solid State Commun.* 73 (1990) 447–451. doi:10.1016/0038-1098(90)90048-G.
- [187] J.N. Plendl, P.J. Gielisse, L.C. Mansur, S.S. Mitra, A. Smakula, P.C. Tarte, Interpretation of Solid Solution Hardening with Vibrational Spectra, *Appl. Opt.* 10 (1971) 1129. doi:10.1364/AO.10.001129.
- [188] A.A. Kaininskii, L. Bohaty, P. Becker, H.J. Eichler, H. Rhee, Many-wavelength picosecond Raman Stokes and anti-Stokes comb lasing of cubic SrF<sub>2</sub> single crystal in the visible and near-IR, *Laser Phys. Lett.* 4 (2007) 668–673. doi:10.1002/lapl.200710038.
- [189] D.C. Look, R.J. Molnar, Degenerate layer at GaN/sapphire interface: Influence on Hall-effect measurements, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3377–3379. doi:10.1063/1.119176.
- [190] J.T. Yates, J.K. Johnson, *Molecular Physical Chemistry for Engineers*, University Science Books, 2007.
- [191] A. Goltzene, C. Schwab, H.C. Wolf, Carrier resonance in Cu<sub>2</sub>O, *Solid State Commun.* 18 (1976) 1565–1567. doi:10.1016/0038-1098(76)90394-X.
- [192] D. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*, Books. (1989). <http://corescholar.libraries.wright.edu/books/32>.
- [193] D. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*, Wiley, 1989. <http://corescholar.libraries.wright.edu/books/32>.
- [194] S. Brochen, J. Brault, S. Chenot, A. Dussaigne, M. Leroux, B. Damilano, Dependence of the Mg-related acceptor ionization energy with the acceptor concentration in p-type GaN layers grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 032102. doi:10.1063/1.4813598.
- [195] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37–46. doi:10.1016/0025-5408(68)90023-8.
- [196] G. Panzner, B. Egert, H.P. Schmidt, The stability of CuO and Cu<sub>2</sub>O surfaces during argon sputtering studied by XPS and AES, *Surf. Sci.* 151 (1985) 400–408. doi:10.1016/0039-6028(85)90383-8.

- [197] C.D. Wagner, G.E. Muilenberg, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., 1979.
- [198] R.P. Vasquez, SrCO<sub>3</sub> by XPS, Surf. Sci. Spectra. 1 (1992) 112–116. doi:10.1116/1.1247696.
- [199] M.I. Sosulnikov, Y.A. Teterin, X-ray photoelectron studies of Ca, Sr and Ba and their oxides and carbonates, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 59 (1992) 111–126. doi:10.1016/0368-2048(92)85002-O.
- [200] R.P. Vasquez, SrF<sub>2</sub> by XPS, Surf. Sci. Spectra. 1 (1992) 24–30. doi:10.1116/1.1247687.
- [201] G. Jernigan, G. Somorjai, Carbon-Monoxide Oxidation Over 3 Different Oxidation-States of Copper - Metallic Copper, Copper (i) Oxide, and Copper (ii) Oxide - a Surface Science and Kinetic-Study, J. Catal. 147 (1994) 567–577. doi:10.1006/jcat.1994.1173.
- [202] B. Du Ahn, S. Hoon Oh, C. Hee Lee, G. Hee Kim, H. Jae Kim, S. Yeol Lee, Influence of thermal annealing ambient on Ga-doped ZnO thin films, J. Cryst. Growth. 309 (2007) 128–133. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.09.014.
- [203] Y.S. Jung, Y.W. Choi, H.C. Lee, D.W. Lee, Effects of thermal treatment on the electrical and optical properties of silver-based indium tin oxide/metal/indium tin oxide structures, Thin Solid Films. 440 (2003) 278–284. doi:10.1016/S0040-6090(03)00835-6.

# **Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque.**

L'électronique transparente est actuellement limitée par la difficulté de construire une jonction p-n transparente, en raison du manque d'oxyde transparent conducteur (TCO) de type p réellement performant. L'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un TCO de type p prometteur, mais sa bande interdite relativement étroite pour un TCO (2,1 eV), limite sa transmittance dans le domaine visible. Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à augmenter cette valeur. Pour cela, nous explorons la méthode MOCVD comme technique de dépôt pour le dopage au strontium et au calcium de l'oxyde cuivreux. Ce dopage est supposé élargir la bande interdite du  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'après des calculs ab initio effectués à l'institut Tyndall, à Cork. Dans le chapitre I, nous présentons le contexte de cette thèse. Après avoir expliqué les conditions que doit remplir un matériau pour être un TCO de type p, nous présentons l'état de l'art concernant le  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Dans le chapitre II, nous présentons l'ensemble des techniques utilisées dans le cadre de cette thèse, de l'élaboration (MOCVD, recuits thermiques) à la caractérisation (MEB, MET, AFM, DRX, spectroscopie FTIR, spectroscopie Raman, XPS, spectroscopie UV-vis-NIR, mesures 4 pointes et mesures d'effet Hall). Au cours du chapitre III, l'influence des paramètres de la MOCVD sur la composition et la morphologie a été analysée pour l'élaboration de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pures, non dopées en vue d'établir les conditions optimales de dépôt. Nous obtenons des couches continues sur substrat de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ , alors qu'elles sont systématiquement hétérogènes avec des zones sans dépôt sur silicium. En outre, nous mettons en évidence le risque d'obtenir la phase cuivre métallique lorsque la concentration de précurseur est élevée, la pression partielle d'oxygène faible et/ou la température élevée. Partant de ces conditions optimales, nous étudions dans le chapitre IV l'influence du dopage au strontium sur les propriétés fonctionnelles des couches (résistivité, largeur de bande interdite et transmittance dans le visible). Une chute de la résistivité a été observée lors du dopage au strontium. Les couches non dopées ont des résistivités de l'ordre de  $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$  ou plus, contre  $10 \Omega\cdot\text{cm}$  pour les couches contenant entre 6 et 15% de strontium. La conductivité est bien de type p avec une mobilité de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et une densité de porteur de quelques  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . L'écart très grand entre cette densité de porteur et la teneur globale en Sr est lié à la présence d'une contamination des couches par du carbonate et du fluorure de strontium mis en évidence par FTIR et XPS. L'influence réelle de ces impuretés n'a pu être déterminée. Enfin il n'a pas été constaté de variation significative des propriétés optiques, la bande interdite restant large d'environ 2,4 eV et la transmittance moyenne entre 500 et 1000 nm de l'ordre de 55%. Des tendances similaires sont observées dans le chapitre V qui aborde le dopage au calcium, avec comme particularité le fait pour un fort taux de dopage et sous assistance UV, d'aboutir à la présence d'espaces vides localisés à l'interface substrat/ $\text{Cu}_2\text{O}$  qui pourrait être lié à la décomposition du carbonate de calcium. Finalement, nous procédons à des recuits thermiques des couches, dopées ou non, dans le chapitre VI. Pour les couches non dopées, cela permet de diminuer la résistivité jusqu'à des valeurs de 10-100  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Pour les couches dopées, cela permet aux couches ayant une résistivité initiale de 10  $\Omega\cdot\text{cm}$  de descendre jusqu'à 1  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Au cours de cette thèse, nous avons établi les effets du dopage au Sr ou Ca qui conduisent à une forte chute de résistivité sans impact sur les propriétés optiques à la différence des résultats prévus par les calculs ab initio. Nous sommes ainsi parvenus à améliorer les propriétés des couches  $\text{Cu}_2\text{O}$  transparentes de type p.

**Mots-clés** : couche mince, CVD, oxyde transparent conducteur, semi-conducteur type p,  $\text{Cu}_2\text{O}$

## **Study of the growth of p-type transparent conducting oxides thin films for transparent electronic or photovoltaic applications.**

Transparent electronic is currently limited by the lack of a really performant p-type transparent conducting oxide (TCO), which makes the elaboration of a transparent p-n junction challenging. Cuprous oxide  $\text{Cu}_2\text{O}$  is a promising p-type TCO, but its optical transmittance in the visible spectrum is limited by its relatively low band gap (2.1 eV). In this thesis, we aim at increasing this value. To achieve that, we explore MOCVD as the growth method for strontium and calcium doping of cuprous oxide. According to ab-initio calculations performed at Tyndall Institute in Cork, doping with these elements is supposed to increase the band gap of  $\text{Cu}_2\text{O}$ . In chapter I, we introduce the context of this thesis. After explaining the required conditions that a material must fulfil to be a p-type TCO, we present the state of the art of  $\text{Cu}_2\text{O}$ . In chapter II, we present all the techniques used in this work, from the elaboration (MOCVD, thermal annealing) to characterization (SEM, TEM, AFM, XRD, FTIR, Raman spectroscopy, XPS, UV-vis-NIR spectroscopy, 4 point probe and Hall effect measurement). In chapter III, our objective is to synthesize pure, undoped  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films. We explore the influence of the MOCVD parameters on the films composition and morphology. We get homogenous films on  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  substrates, while we get heterogeneous films with un-deposited parts on silicon substrate. In addition, we show the risk to get the metallic copper phase when precursor concentration is high, oxygen partial pressure is low, and/or temperature is high. This enables us to determine the optimal deposition conditions. Starting from those optimal conditions, we study the influence of strontium doping on the functional properties of the films (resistivity, band gap and visible light transmittance) in chapter IV. A decrease of resistivity was observed with strontium doping. While undoped films show resistivity values of  $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$  or more, films doped from 6 to 15% strontium show resistivity values of about 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ . P-type conductivity was confirmed through Hall effect measurements, with a mobility close to  $10 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  and a charge carrier density of about  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . The large difference between this carrier density and the Sr concentration can be linked with the presence of a strontium carbonate and fluoride contamination that was detected by FTIR and XPS. The exact influence of those impurities is not well known. In addition, no significant variation of optical properties was observed, the band gap remained close to 2.4 eV and average transmittance in the 500-1000 nm range was about 55%. Similar tendencies were observed for calcium doping, addressed in chapter V. Calcium doping showed the particularity of leading to the presence of cavities localized at the substrate/ $\text{Cu}_2\text{O}$  interface, for a high dopant concentration and under UV assistance. Eventually, we performed thermal annealing on some samples, doped and undoped, in chapter VI. For undoped samples, it allowed to decrease resistivity in the 10-100  $\Omega\cdot\text{cm}$  range. For doped samples, it allows samples showing initial resistivity of about 10  $\Omega\cdot\text{cm}$  to decrease it to 1  $\Omega\cdot\text{cm}$ . No impact of thermal annealing on sample morphology or composition was observed. In this thesis, we successfully established the effects of Sr or Ca doping, which lead to a significant decrease of the resistivity without impact on the optical properties, unlike what was predicted by the ab initio calculations. We were thus able to improve the p-type transparent  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films properties.

**Keywords**: thin film, CVD, transparent conducting oxide, p-type semi-conductor,  $\text{Cu}_2\text{O}$